

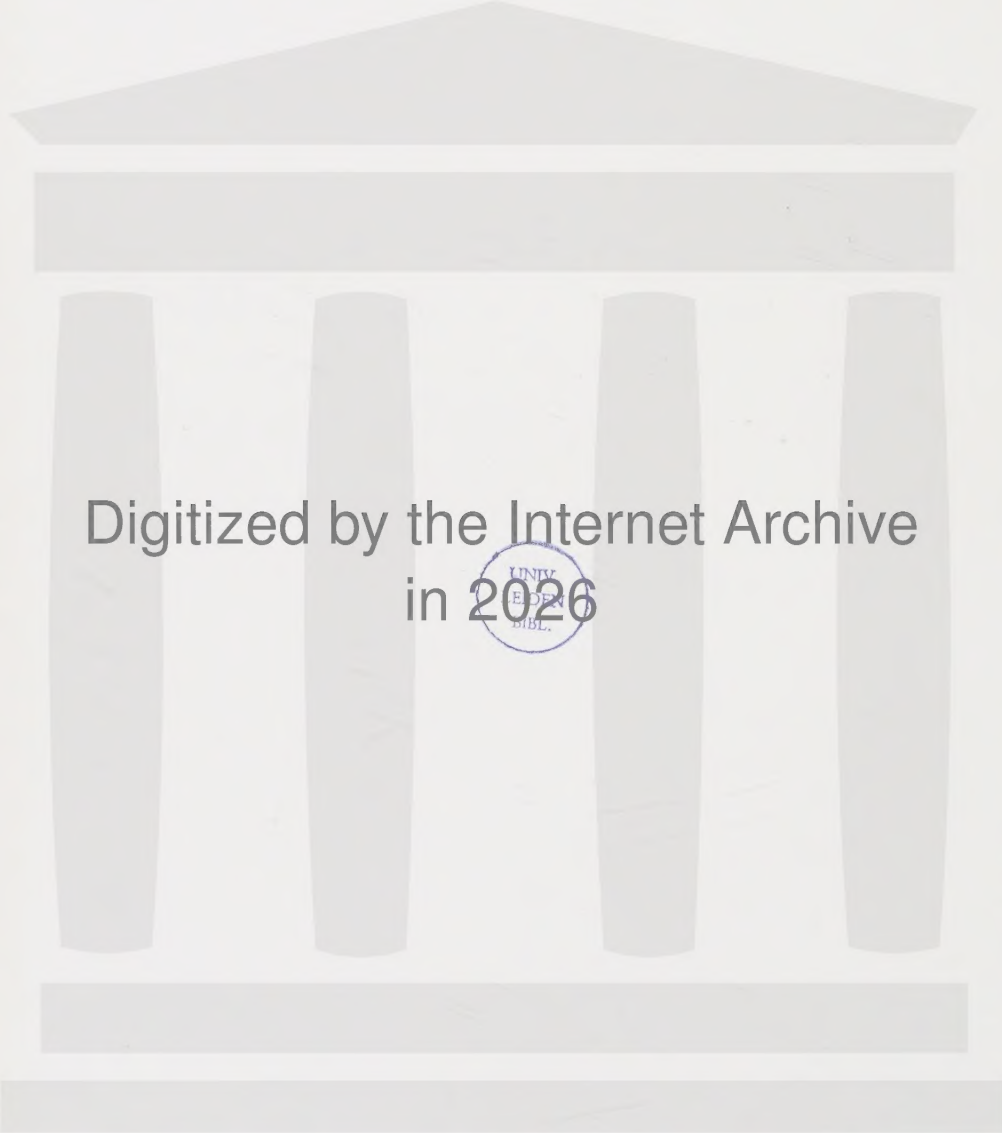
Habilitationsschrift
Philosophische Fakultät II der Universität Zürich

Die zerstörungsfreie aktivierungsanalytische
Bestimmung von Na, Mg, Al, Ca, V und Mn
in Gesteinen und Steinmeteoriten

A. Wyttenbach

Würenlingen, März 1970

Dieser Bericht wurde auch herausgegeben als EIR-Bericht Nr. 177



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41507220_0078

Die zerstörungsfreie aktivierungsanalytische
Bestimmung von Na, Mg, Al, Ca, V und Mn in
Gesteinen und Steinmeteoriten

A. Wyttenbach

März 1970

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Kernphysikalische Gegebenheiten	4
3. Experimentelle Voraussetzungen	9
3.1 Bestrahlungsmöglichkeit	9
3.2 Transportsystem	11
3.3 Messeinrichtung	12
3.4 Auswerteverfahren für γ -Spektren	13
3.5 Ermittlung der wahren Impulsrate kurzlebiger Nuklide	19
4. Systematische Untersuchungen	24
4.1 Interferenzen bei den γ -Spektrogrammen	24
4.2 Prüfung auf richtigen Zerfall der einzelnen Komponenten	26
4.3 Korngrösse des zu untersuchenden Materials	29
4.4 Störreaktionen	32
5. Analyse von Standardgesteinen	35
5.1 Verwendete Standardgesteine	35
5.2 Experimentelles Vorgehen	36
5.3 Resultate	36
5.4 Diskussion	44
6. Analyse einiger Steinmeteoriten	47
6.1 Analyse von L-Chondriten	48
6.2 Diskussion der Analysenresultate	49

Summary

This work investigates the capabilities of instrumental nuclear activation analysis of rocks and stony meteorites. The samples are activated by reactor neutrons and the γ -spectra recorded by a NaI-crystal spectrometer. A successful application of the method necessitates the following points:

- an irradiation position with a suitable flux
- a fast pneumatic transfer system
- a well stabilized γ -spectrometer
- the correct evaluation of the activity of a shortlived nuclide
- the consideration of interfering nuclear reactions.

When only shorter lived activities are considered, the method is suited for the nondestructive determination of Na, Mg, Al, Ca, V and Mn. The accuracy and precision of the results are influenced in a predictable manner by the composition of the sample under consideration; at the best, both values are below 1%. Between 10 and 40 mg of material is needed, and the analysis can be done in about 10 minutes. The method will therefore be especially valuable in the following circumstances:

The amount of material available is very small.

The analysis has to be done nondestructive.

A large number of samples has to be handled in a short time and with a small personnel.

The range of the method is investigated by analyzing a number of standard rocks; the accuracy and the precision of the results are discussed.

Finally 7 L-chondritic meteorites are analyzed, and it is shown that proper preparation of the samples is of paramount importance.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der instrumentellen Aktivierungsanalyse von Gesteinen und Steinmeteoriten, wobei die Aktivierung durch Reaktor-neutronen und die Aktivitätsmessung mit einem NaJ-Spektrometer erfolgt.

Die erfolgreiche Anwendung dieser Methode setzt die Lösung einer Reihe spezifischer Probleme voraus, nämlich:

- eine Bestrahlungsposition mit geeigneten Flussverhältnissen
- ein schnelles pneumatisches Transportsystem
- ein gut stabilisiertes γ -Spektrometer
- eine empfindliche, vorzugsweise mit einem Computer durchführbare Auswertemethode der γ -Spektren
- die richtige Verwendung der Zähl-daten von kurzlebigen Nukliden
- eine geringe Beeinflussung durch kernphysikalische Störreaktionen.

Bei Beschränkung auf die kurzlebigeren Aktivierungsprodukte eignet sich die Methode zur zerstörungsfreien Messung von Na, Mg, Al, Ca, V und Mn. Die Richtigkeit und die Präzision der erzielten Resultate hängt in voraussagbarer Weise von der speziellen Zusammensetzung des untersuchten Materials ab; in den besten Fällen liegen beide Werte unter 1%. Der Materialbedarf pro Probe beträgt 10 - 40 mg und der Zeitaufwand etwa 10 Minuten. Die Methode ist infolgedessen besonders wertvoll, wenn eine oder mehrere der folgenden Bedingungen erfüllt werden müssen:

- Es stehen nur kleine Substanzmengen zur Verfügung.
- Die Probe darf durch die Analyse nicht beschädigt werden.
- Es ist eine grosse Anzahl von Proben mit geringem zeitlichen oder personellen Einsatz zu bewältigen.

Durch die Analyse einer Reihe von Standardgesteinen wird der Bereich festgelegt, in dem richtige Resultate erhalten werden; zudem werden die Faktoren untersucht, welche die Präzision der Methode bestimmen.

Schliesslich werden 7 L-Chondriten untersucht und die Resultate diskutiert; es wird gezeigt, dass bei Meteoriten dem Problem der Proben-vorbereitung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden muss.

1. Einleitung

Die Aktivierungsanalyse ¹⁾ hat sich in den letzten 20 Jahren als eine Methode der Spurenanalyse von grossem praktischen Wert erwiesen. Ihre Vorteile liegen in ihrer hohen Empfindlichkeit sowie in ihrer Freiheit von Fehlern, welche durch unsaubere Reagenzien verursacht werden. Die der NAA zugrunde liegenden Prinzipien und die wichtigsten experimentellen Methoden sind verschiedentlich in extenso beschrieben worden (17, 37, 5) und sollen hier nur in grossen Zügen wiedergegeben werden:

Die zu untersuchende Probe wird einem Teilchen- oder einem γ -Fluss ausgesetzt, worauf alle anwesenden Atome, die gewisse durch die Kernphysik definierte Bedingungen erfüllen, eine Kernreaktion eingehen können. Bei einmal festgelegten Bestrahlungsbedingungen wird die Wahrscheinlichkeit einer Kernreaktion nur noch durch die Zahl der betreffenden Atome in der Probe (also durch die analytisch interessierende Grösse) bestimmt.

Ueblicherweise werden in der NAA nicht Kernumwandlungen als solche registriert, sondern es werden die Reaktionsprodukte von Kernumwandlungen betrachtet; ihre Zahl ist über einfache Beziehungen mit der Zahl der Kernumwandlungen verknüpft. Bei dem zu messenden Reaktionsprodukt muss es sich übrigens um ein instabiles, also radioaktives Nuklid handeln, denn nur dadurch lässt sich eine grosse Empfindlichkeit sowie die Freiheit von Verunreinigungsproblemen erzielen.

Da auch eine relativ reine Probe immer sehr viele verschiedene Elemente enthält, entstehen bei der Bestrahlung mehrere verschiedene, radioaktive Reaktionsprodukte; wenn nun aus dieser Menge ein bestimmtes Radioisotop - als Produkt einer bestimmten Kernreaktion und damit als Mass für ein bestimmtes Element - gemessen werden soll, so stellt dies grosse Anforderungen an die Selektivität der Nachweismethoden für die einzelnen Radionuklide.

1) Im folgenden wird für den Ausdruck Aktivierungsanalyse die Abkürzung NAA (für nuclear activation analysis) gebraucht.

Das übliche Verfahren besteht deshalb darin, die verschiedenen Radionuklide auf Grund ihrer verschiedenen Ordnungszahl, d.h. auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, zu trennen. Selbstverständlich lassen sich diese chemischen Trennungen nicht ohne Zerstörung der Probe durchführen; der erzielbare Trenneffekt ist jedoch fast beliebig gut.

Ein anderes Verfahren verzichtet auf diese Auftrennung nach den chemischen Eigenschaften; es stützt sich vielmehr auf die unterschiedlichen physikalischen Charakteristiken der von den verschiedenen Radionukliden emittierten Strahlung; dieses Verfahren wird die instrumentelle oder zerstörungsfreie Aktivierungsanalyse ¹⁾ genannt. Der letzte Name will andeuten, dass bei diesem Verfahren die Probe erhalten bleibt, was u.U. einen Vorteil bedeuten kann. Einen weiteren Vorteil stellt sicher die Tatsache dar, dass der Arbeitsaufwand durch das Wegfallen von chemischen Trennoperationen stark herabgesetzt werden kann. Diesen Vorteilen steht als Nachteil eine geringere Empfindlichkeit im Vergleich zum Verfahren mit der chemischen Auftrennung gegenüber. Es ist jedoch zu beachten, dass einem durch eine sehr kurze Halbwertszeit des gesuchten Radionuklides die instrumentelle Methode geradezu aufgezwungen werden kann. Wohl sind Methoden für sehr rasche chemische Trennungen entwickelt worden (z.B. 4), doch ist häufig der damit verbundene Aufwand prohibitiv oder die mit der besseren Selektivität verbundene grössere Empfindlichkeit wird durch den Zerfall während der für die chemische Trennung nötigen Zeit mehr als aufgewogen.

Im allgemeinen wird die NAA als Methode zum Nachweis von Spuren betrachtet. Dies gilt jedoch nicht einschränkend, sondern rührt von der Ueberbetonung der grossen Nachweisempfindlichkeit her. Die Möglichkeiten zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von

1) Im folgenden INAA (für instrumental nuclear activation analysis) genannt.

Hauptbestandteilen sind jedoch ohne weiteres gegeben, und es gibt Fälle, in denen z.B. aus Gründen der Zerstörungsfreiheit mit Hilfe der NAA Hauptbestandteile bestimmt werden müssen (z.B. 40, 41).

Zum Nachweis der verschiedenen Aktivitäten stützt sich die INAA - wenn man von Sonderfällen absieht - aus physikalischen Gründen (Linienbreite und Durchdringungsvermögen) auf die vom radioaktiven Nuklid emittierte γ -Strahlung. Die dazu nötigen γ -Spektrometer haben heute einen beachtlichen Entwicklungsstand erreicht. Üblicherweise arbeiten sie mit NaJ-Detektoren; die neuerdings stark aufkommenden Ge(Li)-Detektoren weisen im Gegensatz zum NaJ eine bessere Linienauflösung auf, welche jedoch mit einer geringeren Empfindlichkeit einhergeht.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die Möglichkeiten der INAA bei der Analyse von Gesteinen zu untersuchen. Dabei sollen die für jedes analytische Verfahren wichtigen Gegebenheiten, nämlich Verfahrensweise, Empfindlichkeit, Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Selektivität, untersucht werden. Aus Gründen der experimentellen Gegebenheiten beschränkt sich die Untersuchung auf Aktivierungen mit Reaktorneutronen und auf Messungen mit einem NaJ- γ -Spektrometer.

2. Kernphysikalische Gegebenheiten

Die theoretische Betrachtung der kernphysikalischen Gegebenheiten, die bei der Aktivierung von Gesteinen wichtig sind, soll dazu führen, das Problem der INAA genauer zu erfassen und die zu erfüllenden experimentellen Bedingungen abzuschätzen.

Von Bedeutung sind in diesem Zusammenhang Isotopenhäufigkeit und Neutroneneinfangsquerschnitt des Ausgangsisotops sowie Halbwertszeit und Zerfallsschema des radioaktiven Reaktionsproduktes; diese Grössen bestimmen die pro Gewichtseinheit von den verschiedenen Elementen nach einer gegebenen Bestrahlung emittierte γ -Aktivität.

Tabelle 1 gibt diese γ -Strahlungswerte für die ersten 25 Elemente des periodischen Systems - welche ja bei der Gesteinsanalyse besonders interessieren - für gewisse Bestrahlungs- und Zählbedingungen wieder. Bei Durchsicht dieser Tabelle fallen vor allem zwei Punkte auf:

- a) Die Elemente 1 bis 8 (H, He, Li, Be, B, C, N, O) sowie 14 und 15 (Si und P) sind nicht aufgeführt. Dies rührt davon her, dass sie entweder bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen keine geeigneten Aktivierungsprodukte bilden und/oder dass ihre Reaktionswahrscheinlichkeit sehr klein ist.
- b) Nur die Hälfte der angeführten Aktivierungsprodukte weist Halbwertszeiten über 10 Minuten auf.

Eine Voraussetzung bei der zerstörenden NAA ist das Erfordernis, dass bei der Aktivierung ein Isotop von genügend grosser Halbwertszeit entsteht. "Genügend gross" ist eine Halbwertszeit in diesem Zusammenhang, wenn sie mindestens etwa so gross ist wie die für die chemische Trennoperation nötige Zeit. Bei Gesteinen, welche ja vorgängig der chemischen Trennung einen Aufschluss verlangen, liegt die kritische Grösse der Halbwertszeit etwa zwischen 10 und 20 Minuten¹⁾.

1) In Einzelfällen sind chemische Trennungen an Gesteinen allerdings auch in Bezug auf Nuklide mit kürzerer Halbwertszeit durchgeführt worden (z.B. Kemp und Smales (20): Bestimmung von Vanadium).

Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt, dass ungefähr die Hälfte der aufgeführten Elemente zu Isotopen führt, deren Halbwertszeit kleiner als 10 Minuten ist; unter ihnen befinden sich Elemente, denen bei der Gesteinsanalyse normalerweise ein grosses Interesse zukommt.

Im Gegensatz zur zerstörenden Analyse sind bei der INAA die Einschränkungen in Bezug auf die Halbwertszeit weniger gravierend. Der Zeitraum zwischen Bestrahlungsende und Messbeginn wird im wesentlichen durch die Transportzeit der Probe zwischen Reaktor und Messplatz bestimmt. Mit geeigneten Transportsystemen lässt sich diese Zeit in der Grössenordnung von Sekunden halten; damit werden Isotope mit Halbwertszeiten von mehr als etwa 10 Sekunden der Messung zugänglich gemacht. Es ist also zu erwarten, dass sich die INAA bei den vorliegenden Halbwertszeiten bewähren wird.

Ein schwierigeres Problem als kleine Halbwertszeiten stellt für die INAA das Verhältnis der Intensitäten der emittierten γ -Strahlung dar. Dies rührt davon her, dass beim Nachweis einer bestimmten γ -Strahlung im allgemeinen die gesamte übrige γ -Strahlung als Untergrund zu betrachten ist und dass der Nachweis unterhalb eines gewissen Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses unsicher wird.

Für das Aktivitätenverhältnis in einer gegebenen Probe sind einerseits wiederum die Grössen massgebend, die zu den Werten von Tabelle 1 geführt haben, und andererseits die chemische Zusammensetzung der Probe.

Ferner ergibt sich aus der Tatsache, dass Aktivitäten mit verschiedenen Halbwertszeiten sich verschieden rasch aufbauen und auch verschieden rasch zerfallen, die Möglichkeit, über Bestrahlungsdauer und Abklingzeit das Verhältnis der Aktivitäten untereinander zu verschieben. Der Aktivitätsanteil von längerlebigen Komponenten eines Gemisches wird mit steigender Zerfallszeit erhöht; der Aktivitätsanteil der kürzerlebigen Komponenten hingegen kann durch eine Bestrahlung optimalisiert werden, deren Dauer klein ist gegenüber der kleinsten betrachteten Halbwertszeit. Diese Möglichkeiten sind im folgenden berücksichtigt worden.

Das Aktivitätenverhältnis für eine typische Gesteinsprobe (den Diabas W-1) ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass eine Minute nach Bestrahlungsende die bei weitem überwiegende Aktivität durch das ^{28}Al gestellt wird; geringere Aktivitäten rühren von ^{24}Na , ^{27}Mg , ^{49}Ca , ^{51}Ti , ^{52}V und ^{56}Mn her, während die übrigen Elemente einen vernachlässigbaren kleinen Aktivitätsbeitrag liefern.

20 Minuten nach Bestrahlungsende sind die kurzlebigen Aktivitäten abgeklungen, und die Restaktivität wird zur Hauptsache durch ^{56}Mn bestimmt.

Wenn sich auch je nach der Zusammensetzung des Gesteins Abweichungen von den in Tabelle 2 gegebenen Werten einstellen werden, so muss doch erwartet werden,

- dass die Grenzen der Methode durch die Aktivitätenverhältnisse gegeben sind, wobei die ^{28}Al - und die ^{56}Mn -Aktivität den grössten Einfluss ausüben.
- dass die grössten Chancen, neben Al und Mn bestimmt werden zu können, Na, Mg, Ca, Ti und V haben.
- dass eine Gesteinsmenge von 10 mg bei weitem ausreichen sollte, um die genannten Elemente durch die INAA bestimmen zu können.

Tabelle 1: Spezifische γ -Impulsrate einiger Elemente (bis $Z = 25$)
nach der Bestrahlung mit thermischen Neutronen

Z	Element	Aktivierungs- produkt	Halbwerts- zeit	E_{γ} (MeV)	Impulsrate *) (cpm/ μ g)
9	F	^{20}F	11,6 s	1,63	33
10	Ne	^{23}Ne	38 s	0,44	77
11	Na	^{24}Na	15 h	1,37	110
12	Mg	^{27}Mg	9,5 m	0,84	50
13	Al	^{28}Al	2,24 m	1,78	5000
16	S	^{37}S	5,1 m	3,09	0,2
17	Cl	^{38}Cl	37 m	1,60	83
18	Ar	^{41}Ar	1,8 h	1,29	28
19	K	^{42}K	12,4 h	1,52	2
20	Ca	^{49}Ca	8,8 m	3,10	7
21	Sc	^{46}Sc	84 d	0,89	18
22	Ti	^{51}Ti	5,8 m	0,32	250
23	V	^{52}V	3,75 m	1,43	25000
24	Cr	^{51}Cr	27,8 d	0,32	0,5
25	Mn	^{56}Mn	2,58 h	0,85	5000

*) Impulsrate im Photopeak nach einer Bestrahlung von einer Minute Dauer bei einem Fluss von $4,3 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und nach einer Abklingzeit von einer Minute. Die Probe ist 1 cm von einem 3 x 3 Zoll NaJ-Kristall entfernt. Die Werte stammen aus (24).

Tabelle 2: γ -Impulsrate einer Diabas-Probe

Element	Gehalt	Impulsrate *) 1 Minute nach Bestrahlungs- ende	Impulsrate *) 20 Minuten nach Bestrahlungs- ende
F	250 ppm	0,1	0
Ne	- a)	-	-
Na	1,51%	16,6	16,4
Mg	3,95%	19,8	4,5
Al	8,05%	4000	12
S	- a)	-	-
Cl	200 ppm	0,2	0,1
Ar	- a)	-	-
K	0,56%	0,1	0,1
Ca	7,88%	5,5	1,2
Sc	34 ppm	0,1	0,1
Ti	0,66%	16,5	1,6
V	240 ppm	60	1,8
Cr	120 ppm	0	0
Mn	0,124%	62	57

*) in Einheiten von 10^3 cpm bei einer Probewinwaage von 10 mg.
Uebrige Bedingungen wie in Tabelle 1.

a) Gehalt unbekannt, aber sicher klein (15).

3. Experimentelle Voraussetzungen

Die vorgeschlagene INAA von Gesteinen setzt eine Reihe von experimentellen Gegebenheiten voraus, denen entscheidendes Gewicht zukommt. Sie lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

- 1) Bestrahlungsmöglichkeit
- 2) Transportsystem
- 3) Messeinrichtung
- 4) Auswerteverfahren für γ -Spektren
- 5) Ermittlung der wahren Impulsrate kurzlebiger Nuklide.

Von diesen Voraussetzungen musste das Transportsystem vollständig und die übrigen mindestens teilweise für dieses Experiment geschaffen werden.

3.1 Bestrahlungsmöglichkeit

Als Quelle für die Neutronen wurde der SAPHIR-Reaktor (3), ein Experimentierreaktor vom Swimmingpool-Typ mit grosser Flexibilität, gewählt. Die Bestrahlungsposition befindet sich im Bestrahlungskanal 5 des SAPHIR; dieser Bestrahlungskanal endet ca. 10 mm vor dem Core. Auf Grund verschiedener konstruktiver Erfordernisse ergibt sich jedoch bei der Bestrahlung ein Abstand zwischen den Proben und dem Core von 100 mm.

Die Neutronenflussdichte am Bestrahlungsort wurde bei einer Reaktorleistung von 1 MW zu $1,8 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen. Die Bestimmung erfolgte über die Aktivierung von Kupfer zu ^{64}Cu und basiert auf den in (16) angegebenen Grundlagen.

Das Verhältnis des thermischen zum schnellen Fluss, das zur Abschätzung von Störreaktionen wichtig ist, wird durch das sogenannte Cd-Verhältnis beschrieben ¹⁾. In unserer Bestrahlungsposition

1) Das Cd-Verhältnis ist das Verhältnis der Reaktionswahrscheinlichkeiten, wenn eine Reaktion einmal offen und einmal unter Cd durchgeführt wird.

wurden dafür folgende Werte gefunden:

^{26}Mg	(n, γ)	^{27}Mg	:	71
^{27}Al	(n, γ)	^{28}Al	:	58
^{55}Mn	(n, γ)	^{56}Mn	:	44
^{59}Co	(n, γ)	^{60}Co	:	29
^{197}Au	(n, γ)	^{198}Au	:	4,1

Wichtige Kenngrössen einer Bestrahlungsposition sind ferner die zeitliche und örtliche Konstanz des Flusses.

Unter der zeitlichen Konstanz ist hier die Konstanz des Neutronenflusses zu verstehen, welchem eine identische Probe bei mehrmaligem aufeinanderfolgendem Einschiessen in die Bestrahlungsposition ausgesetzt ist; Schwankungen können von kleinen Differenzen in der jeweils von der Probe eingenommenen Bestrahlungsposition sowie von Leistungsschwankungen des Reaktors herrühren. Diese zeitliche Konstanz wurde periodisch überprüft; es traten jeweils Schwankungen von $\leq \pm 1\%$ auf.

Unter der örtlichen Flusskonstanz ist die Konstanz des Flusses über dem zur Verfügung stehenden Bestrahlungsraum zu verstehen. Ausmessungen ergaben in der Ebene senkrecht zur Achse des Bestrahlungskanales eine innerhalb der Messgenauigkeit homogene Flussverteilung. Parallel zur Achse wurde eine Flussabnahme von 9% für die ersten 3,2 mm ¹⁾ und von 7% für die zweiten 3,2 mm festgestellt. Diese Werte sind mit dem im Pool gemessenen Flussgradienten vereinbar (29).

1) Die Höhe eines Probebehälters beträgt 3,2 mm.

3.2 Transportsystem

In Abschnitt 2 ist dargelegt worden, dass zwischen Bestrahlungs-ende und Messbeginn etwa eine Minute verstreichen darf. Angesichts der Tatsache, dass sich Reaktor und Labor in zwei verschiedenen, etwa 100 m voneinander entfernten Gebäuden befinden, lassen sich diese kurzen Transferzeiten nur mit einem automatischen Rohrpost-system erreichen.

Es wurde deshalb ein pneumatisches Transfersystem für die Proben installiert. Die Laufzeit für die 120 m lange und 10 m Höhendifferenz aufweisende Strecke beträgt 7 Sekunden. Die Proben werden im Laboratorium in einem Behälter aus Polyäthylen (sog. Rabbit) verpackt und in das System eingesetzt. Unterdruck befördert das Rabbit in die Bestrahlungsposition, von wo es nach einer vorher festgelegten Zeit wieder in das Laboratorium zurückgeschossen wird. Alle Operationen zwischen dem Absenden und dem Herausfallen der bestrahlten Probe aus dem Transportsystem sind programmierbar und erfolgen automatisch. Die Proben selber werden in kleine Büch-slein aus Polyäthylen eingewogen, die in drei Grössen mit einem Fas-sungsvermögen für gemahlene Gesteinsproben von 70, 500 resp. 1000 mg erhältlich sind. Das Polyäthylen ist so rein, dass die Proben mit den Büch-slein zur Aktivitätsmessung gebracht werden können ¹⁾. Dass die Proben zwischen der Bestrahlung und der Messung nicht in inak-tive Behälter umgefüllt werden müssen, stellt übrigens eine zur Erreichung von kurzen Transportzeiten sehr wichtige Voraussetzung dar.

Das ganze Transportsystem sowie damit zusammenhängende Fragen sind in (43) eingehender behandelt worden.

1) In den Büch-slein wurden folgende Verunreinigungen festgestellt:

Na	:	0,3	µg
Al	:	0,2	µg
Cl	:	0,3	µg
K	:	0,07	µg
Cu	:	0,01	µg

3.3 Messeinrichtung

Für die Impulshöhenanalyse dient ein 3 x 3-Zoll NaJ-Kristall, der mit einem TMC-256-Kanal-Analysator verbunden ist; im folgenden wird die Antwortfunktion dieses Gerätes als γ -Spektrum bezeichnet. Das Auflösungsvermögen sowie die Empfindlichkeit erreichen die für solche Systeme üblichen Werte (vgl. (10), wo auch ein Abriss der γ -Spektrometrie zu finden ist).

Aus Gründen, welche in Abschnitt 3.4 zur Sprache kommen werden, muss vom ganzen Registriersystem eine sehr hohe Stabilität verlangt werden. Darunter ist die Forderung zu verstehen, dass eine bestimmte γ -Linie immer genau an derselben Stelle eines Spektrums erscheint, unabhängig von allen Einflüssen, welche dieser Stabilität entgegenwirken, wie Differenzen in der Zählrate zwischen zwei Präparaten, Schwankungen in der Temperatur, u.a.m.

Ein NaJ-Spektrometer üblicher Bauart vermag diesen Anforderungen nur ungenügend nachzukommen. Es wurde deshalb mit einem neuartigen, am EIR entwickelten Stabilisierungssystem auf Chopperbasis (8) gearbeitet. Dieses vergleicht die Lage der γ -Linie einer intensiven externen, zeitweise durch einen Chopper eingeblendeten Referenzquelle (in unserem Falle ^{137}Cs) mit dem Sollwert und führt allfällig nötige Korrekturen über die Hochspannung der Photovervielfacherröhre durch. Der Sollwert wurde bei diesen Versuchen immer so gewählt, dass das Spektrometer einen Energiebereich von 0 bis 3,3 MeV erfasste; die γ -Linie mit der höchsten Energie, welche hier von Interesse war, ist die 3,10 MeV-Linie des ^{49}Ca ; die niedrigste Energie, welche für die Spektrenauswertung berücksichtigt wurde, war 0,75 MeV.

Die Prüf- und Korrekturfrequenz des Stabilisators ist sehr hoch, beträgt sie doch 50 Hz; dies ist gerade für das vorliegende Problem von grosser Wichtigkeit, weil sich die Gesamtaktivität der Proben während des Messintervalles von normalerweise einer Minute infolge des grossen Beitrages des ^{28}Al stark vermindert. Solche raschen Aktivitätsänderungen führen bei nichtstabilisierten oder mit einer ungenügenden Frequenz stabilisierten Systemen unweigerlich zu Verschiebungen in der Lage und Form der γ -Linie.

Dass das chopper-stabilisierte Messsystem auch eine hervorragende Langzeitstabilität aufweist, geht aus Fig. 1 hervor, welche die Lage der 0,511 MeV-Linie während der ganzen für die vorliegende Arbeit benötigten Zeit wiedergibt.

Ein optisches System koppelt den Chopper mit dem Kernspeicher des Spektrometers; dadurch wird erreicht, dass dieser nur zu der Zeit akkumuliert, während welcher der Chopper für die Referenzquelle geschlossen ist, so dass das akkumulierte Spektrum der reinen Probe entspricht und keine der Referenzquelle angehörende γ -Linie enthält. Die Prüfung der Referenzquelle erfolgt während der Öffnungszeit des Choppers; letztere verhält sich zur Schliesszeit wie 1 : 9, so dass die Nutzzeit der Analyse 90% beträgt.

Im übrigen ist das Verhalten des stabilisierten Messsystemes in (42) eingehend beschrieben.

3.4 Auswerteverfahren für γ -Spektren

γ -Spektren sind in ihrem Aufbau recht kompliziert. Ein γ -Uebergang, welcher ja energiemässig sehr scharf definiert ist, erscheint in einem γ -Spektrum in Form

- a) eines sogenannten Photopeaks, dessen Energie derjenigen des γ -Quanten entspricht. Die Anzahl der Impulse im Photopeak ist der Anzahl der einfallenden γ -Quanten proportional. Die beträchtliche Linienbreite im NaJ-Spektrum ist apparativ bedingt; bei dem hier verwendeten Messplatz beträgt sie 7,6% für ^{137}Cs .
- b) einer Anzahl von sekundären Strukturen, welche entweder als Linie oder als Kontinuum auftreten; diese liegen energiemässig tiefer als die Photolinie, aber ihre Intensität ist ebenfalls zur Zahl der γ -Quanten proportional.

Emittiert eine Probe γ -Quanten von verschiedenen Energien, was bei der INAA die Regel ist, so addieren sich im resultierenden γ -Spektrum die unter a) und b) erwähnten Strukturen für alle Energien linear.

Die Auswertung des γ -Spektrums hat sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Richtung zu erfolgen, d.h. es ist auf Grund der Energie der im Spektrum auftretenden Linien auf die Art der in der Probe vorhandenen Radioisotope und auf Grund der Linienintensität auf die Aktivität der entsprechenden Radioisotope zu schliessen. Dabei stellt sich insbesondere die quantitative Analyse als schwieriges Problem heraus; diese Schwierigkeiten haben zwei Gründe, nämlich:

- a) die grosse Linienbreite von NaJ-Spektren, wodurch häufig γ -Linien von verschiedener Energie sich teilweise oder vollständig überlappen.
- b) die Erscheinung, dass die Impulszahl bei einer bestimmten Energie von sämtlichen γ -Linien mit höherer Energie mitbeeinflusst wird.

Eine Methode zur quantitativen Analyse besteht deshalb in der graphischen Subtraktion, wobei die Beiträge jeder γ -Linie, beginnend bei der höchsten Energie, vom ganzen Spektrum subtrahiert werden. Diese Methode ist nicht nur sehr mühsam, sondern auch ungenau, weil sich bei den tieferen Energien die statistischen Fehler akkumulieren. Somit stand fest, dass damit die bei Gesteinsproben zu erwartenden extremen Aktivitätsverhältnisse nicht bewältigt werden könnten.

Für diese Arbeit musste deshalb ein genaueres Verfahren gefunden werden. Dabei wurde von der Ueberlegung ausgegangen, dass jeder Punkt des Probespektrums eine lineare Kombination der beteiligten Einzelspektren ist und dass es bei Kenntnis der Einzelspektren und bei Vorliegen von genügend Punkten möglich sein muss, den Anteil jedes Einzelspektrums am Gesamtspektrum zu ermitteln. Diese Arbeitsweise soll im folgenden kurz präzisiert werden:

N_i sei die Anzahl der Impulse im Kanal i des Mehrkanalanalysators, mit welchem eine Probe während der Zeit t gezählt worden ist. Wir setzen voraus, dass diese Probe k Radionuklide enthält und dass

die Einzelspektren dieser Radionuklide (welche als Standards und mit einer Laufzahl $j = 1, \dots, k$ bezeichnet werden) mit einer Aktivität Q_j bereits registriert worden sind. Die Spektren sowohl der Standards als auch der Probe sollen nur zwischen den Kanälen ℓ und m betrachtet werden.

a_{ij} sei die Zählrate des Standards j im Kanal i ; dann ist die Impulszahl A_{ij} des Standardspektrums j im Kanal i gegeben durch:

$$A_{ij} = a_{ij} \cdot t \quad (1)$$

(1) gilt nur für den speziell einfachen Fall, dass $\lambda_j t \ll 1$, d.h. dass die betreffende Halbwertszeit gross gegenüber der Messdauer ist. Der allgemeine Fall wird in Abschnitt 3.5 behandelt.

Es sei X_j das Verhältnis zwischen der Aktivität (q_j) des j -ten Radionuklides in der Probe und der Aktivität (Q_j) des Standards dieses Radionuklides:

$$X_j = q_j / Q_j \quad (j = 1, \dots, k) \quad (2)$$

Nach (2) muss die Zahl der Impulse im i -ten Kanal des Probespektrums, welche dem j -ten Radionuklid zuzuschreiben sind, zur Impulszahl A_{ij} desselben Kanals beim entsprechenden Standard im Verhältnis X_j stehen. Damit wird der Erwartungswert W_i für die Gesamtimpulszahl im Kanal i der Probe gegeben durch:

$$W_i = \sum_{j=1}^k A_{ij} X_j \quad (3)$$

W_i soll sich von der effektiv gemessenen Grösse N_i nur nach Massgabe der Zählstatistik unterscheiden.

Falls die Anzahl der betrachteten Kanäle $i = m - \ell + 1$ grösser ist als j , so ist das Gleichungssystem (3) überbestimmt, und die

X_j ($j = 1, \dots, k$) sind durch eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu ermitteln:

$$S^2 = \sum_{i=1}^m P_i (W_i - N_i)^2 = \sum_{i=1}^m P_i \left(\sum_{j=1}^k A_{ij} X_j - N_i \right)^2 = \text{Minimum} \quad (4)$$

P_i ist das dem einzelnen Punkt zukommende Gewicht; in unserem Falle wurde es entsprechend einer Gausstatistik mit

$$P_i = 1/\sigma_i^2 \approx 1/N_i \quad (5)$$

gewählt.

Das Gleichungssystem (4) lässt sich für die bei uns auftretenden Grössen ($i = 87$, j 1 bis 10) praktisch nur auf einem Computer lösen. Schonfeld (35) gibt die Uebertragung der resultierenden Matrizenrechnung in ein Rechenprogramm sowie eine Diskussion der Fehlerrechnung; für die Bedürfnisse der vorliegenden Experimente ist sein Programm "ALPHA" abgeändert und zur Benutzung auf einer Rechenmaschine IBM-360 eingerichtet worden (35, 36). Dieses Rechenprogramm liefert auch die Standardfehler σ , mit denen die einzelnen X_j behaftet sind, ferner vergleicht es die nach Gleichung (4) ermittelte Fehlerquadratsumme mit dem auf Grund der Zählstatistik¹⁾ zu erwartenden Wert. Letzterer ist gleich der Zahl L der Freiheitsgrade minus 1, sofern die Gewichte nach Gleichung (5) gewählt wurden, also:

$$L = 1 - m - k \quad (6)$$

1) Die Impulszahl N_i jedes Kanals ist nach Massgabe einer Poisson-Verteilung mit einer gewissen statistischen Unsicherheit behaftet.

Somit hat der Quotient aus den Gleichungen (4) und (6), also S^2/L , welchen man als FIT bezeichnet, den Erwartungswert 1. Der tatsächlich gefundene FIT ist ein Mass dafür, wie gut das experimentelle Probespektrum durch die gewählte Kombination der Standardspektren wiedergegeben wird.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Auswahl der zum Einsatz gelangenden Standardspektren dem Analytiker überlassen ist und einige Erfahrung erfordert. Das Rechenprogramm vermag wohl Standardspektren, deren Beitrag zum Probespektrum sich als insignifikant herausstellt, zu verwerfen, doch kann es allfällig fehlende Standardspektren nicht identifizieren und selbständig zur Analyse heranziehen. Glücklicherweise reagiert der FIT auf die Auswahl der Standardspektren sehr empfindlich. Dies sei an einem Beispiel dargelegt: Das γ -Spektrum einer bestrahlten Zementprobe wurde 30 Stunden nach Bestrahlungsende aufgenommen. Die dabei sichtbaren γ -Linien rühren von folgenden Isotopen her (in der Klammer ist jeweils der Gehalt des entsprechenden Elementes angegeben):

^{42}K (5100 ppm), ^{56}Mn (296 ppm), ^{24}Na (175 ppm), ^{140}La (12 ppm) und $^{152\text{m}}\text{Eu}$ (0,8 ppm).

In einer ersten Analyse wurden nur ^{42}K , ^{56}Mn und ^{24}Na als Komponenten der Probe angenommen, weil die beiden anderen Komponenten infolge Ueberlappung bei der visuellen Inspektion des γ -Spektrums übersehen wurden. Figur 2a zeigt das resultierende Differenzspektrum¹⁾; dieses zeigt durch zwei deutliche Spitzen bei 0,96 MeV ($^{152\text{m}}\text{Eu}$) und 1,60 MeV (^{140}La) das Fehlen der entsprechenden Standards an; der FIT liegt mit 85 weit über dem Erwartungswert. Nach

1) Das Differenzspektrum gibt Kanal für Kanal die Differenz zwischen der gemessenen Probe und der vom Rechenprogramm ermittelten Lösung an; diese Differenz ist mit der statistischen Unsicherheit derart normiert, dass der Erwartungswert 1 beträgt, sofern die Differenz nur durch die Zählstatistik hervorgerufen wird.

Einschluss der beiden fehlenden Standards in die Analyse resultiert das Differenzspektrum 2b; dieses sowie der FIT von 2 zeigen an, dass die Uebereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem errechneten Spektrum jetzt befriedigend ist.

In der obigen Ableitung der Auswertemethode ist in Gleichung (3) implizite die Forderung enthalten, dass das γ -Spektrometer bei der Registrierung des Probespektrums wie auch der Einzelspektren mit genau derselben Verstärkung arbeitet, also eine grosse Stabilität aufweist. Wohl besteht die Möglichkeit, durch ein iteratives Verfahren die Verstärkung des Probespektrums rechnerisch an diejenige der Standardspektren anzugleichen, doch muss dabei gefordert werden, dass die Verstärkung sämtlicher Standardspektren identisch ist. Da es einerseits nicht immer a priori klar ist, welche Standardspektren für ein Experiment gebraucht werden, und es andererseits unmöglich ist, sämtliche überhaupt in Frage kommende Standardspektren innerhalb der kurzen Zeit aufzunehmen, während welcher ein γ -Spektrometer ohne Stabilisierungssystem mit konstanter Verstärkung arbeitet, so stellt ein gutes Stabilisierungssystem die *Conditio sine qua non* für die erfolgreiche Anwendung der rechnerischen Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate dar.

Zwei γ -Spektren derselben Probe, die mit einem zeitlichen Abstand aufgenommen werden, zeigen ein verschiedenes Aussehen. Dies rührt davon her, dass die Einzelkomponenten ihre Intensität nach Massgabe ihrer individuellen Halbwertszeit verändern. Da diese Halbwertszeiten ja bekannt sind, ist es möglich, zwei oder mehrere sukzessive γ -Spektren zusammenzufassen und dieses System so zu lösen, dass neben die Gleichung (3) als weitere Forderung tritt:

$$q_{j,t} = q_{j,0} \cdot e^{-\lambda_j t} \quad (7)$$

Die Minimumbedingung (4) ist dabei entsprechend zu modifizieren.

Für die vorliegenden Experimente wurde auf diese Erweiterung verzichtet und statt dessen die Resultate, welche aus den sukzessiven Spektren einer Serie gewonnen wurden, daraufhin geprüft, ob sie Gleichung (7) erfüllen (vgl. Abschnitt 4.2). Dadurch erhält man ein Mass für die Zuverlässigkeit der Analyse, welches über die rein statistischen Betrachtungen des Rechenprogramms ALPHA hinausgeht und welches sich als sehr wertvoll erwiesen hat.

3.5 Ermittlung der wahren Impulsrate kurzlebiger Nuklide

Die meisten bei der Messung von Aktivitäten verwendeten Instrumente registrieren die Anzahl N der Impulse pro Messintervall TC . In der Aktivierungsanalyse muss jedoch als Vergleichsgrösse die Aktivität oder die ihr proportionale Impulsrate A benützt werden. Der Zusammenhang zwischen A und N ist gegeben durch:

$$N = \int_0^{t=TC} A(t) dt \quad (8)$$

Mit $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$ wird (8) zu

$$A_0 = N \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda TC}} \quad (9)$$

Falls für ein Nuklid gilt

$$\tau = \frac{\ln 2}{\lambda} \gg TC \quad (10)$$

So folgt aus (9)

$$A_0 = \frac{N}{TC} \quad (9')$$

Ein Nuklid, für welches (10) nicht zutrifft, wird für die Zwecke dieses Abschnittes als kurzlebig bezeichnet. Da bei den vorliegenden Experimenten Messzeiten zwischen einer und drei Minuten nötig waren, sind in diesem Zusammenhang mindestens ^{28}Al und ^{52}V als kurzlebig zu betrachten, und ihre Zählrate A darf aus der Anzahl N der registrierten Impulse nicht über die übliche Formel (9') berechnet werden.

Die Anwendung der exakten Gleichung (9) wird im vorliegenden Fall leider durch den Umstand erschwert, dass das Spektrometer nicht während der ganzen Messdauer TC arbeitsbereit ist. Diese Erscheinung hat zwei Ursachen:

- 1) Der Eingang des Spektrometers bleibt für die Zeit ω , während welcher der vorhergehende Impuls verarbeitet wird, für alle weiteren Impulse gesperrt (sog. Totzeit pro Impuls). ω beträgt im verwendeten System etwa 30 μsec .
- 2) Der Kernspeicher bleibt zusätzlich für die Zeit gesperrt, während welcher die γ -Quanten der Stabilisierungsquelle eingeblendet werden. Diese Stabilisierungszeit T_S beträgt 1/10 der Messdauer.

Während der Effekt der Totzeit auf die Anwendung von Gleichung (9) in der Literatur behandelt ist (z.B. 19), so musste der Effekt der Stabilisierungszeit hier erstmalig berücksichtigt werden, und die Herleitung der nötigen Beziehung wird im folgenden etwas eingehender gegeben (soweit möglich wurde dabei die Nomenklatur von Junod (19) beibehalten):

Es sei: $A(t)$ die wahre Impulsrate, welche den Zählereingang erreicht.

$A'(t)$ die Impulsrate, welche der Zähler registriert; diese ist aus den oben gegebenen Gründen kleiner als die wahre Impulsrate.

Der relative Zählverlust ist gegeben durch:

$$\frac{A-A'}{A} = \omega A' + \frac{TS}{TC} \quad (11)$$

In Gleichung (11) rührt der erste - impulsratenabhängige - Term von der Totzeit, der zweite - impulsratenunabhängige - Term von der Stabilisierungszeit her.

Es wird nun der Begriff "Arbeitszyklus" η eingeführt, worunter derjenige Bruchteil der Messzeit zu verstehen ist, während welcher der Kernspeicher von der Stabilisierung her nicht gesperrt ist:

$$\eta \equiv 1 - \frac{TS}{TC} \quad (12)$$

Mit (12) wird (11) zu

$$\frac{A-A'}{A} = \omega A' - \eta + 1 \quad (13)$$

und nach A' aufgelöst:

$$A' = \frac{A \cdot \eta}{1 + \omega A} \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung von $A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$ wird (14) zu

$$A'(t) = \frac{A_0 e^{-\lambda t} \cdot \eta}{1 + \omega A_0 e^{-\lambda t}} \quad (15)$$

Die Anzahl N der während der Messzeit TC registrierten Impulse kann jetzt gegeben werden durch:

$$N = \int_0^{TC} A' dt = \eta \int_0^{TC} \frac{A_0 e^{-\lambda t}}{1 + \omega A_0 e^{-\lambda t}} dt \quad (16)$$

Die Integration von (16) ergibt bei Auflösung nach A_0

$$A_0 = \frac{N}{TM} \cdot \frac{e^{\frac{\lambda TM}{n}} - 1}{1 - e^{-\lambda(TA+TS)}} \quad (17)$$

wobei folgende Beziehungen berücksichtigt worden sind:

$$TC = TA + TS + TM \quad (18)$$

$$TM = N\omega \quad (19)$$

$$TA = TC \cdot n - TM \quad (20)$$

Dabei ist TM die Zeit, während welcher der Analysatoreingang infolge Impulsverarbeitung geschlossen war (Totzeit) und TA die Zeit, während welcher der Kernspeicher für die Impulse der Probe zugänglich war (temps actif oder live time).

Gleichung (17) gibt nun die gesuchte Beziehung zwischen der wahren Impulsrate und der Anzahl der registrierten Impulse unter Berücksichtigung der Erscheinung, dass das Spektrometer nicht jederzeit ansprechbar ist; sie ersetzt die einfachere Gleichung (9).

Aus Gleichung (17) geht hervor, dass bei einer Messung einer kurzlebigen Aktivität nicht nur die Anzahl N der Impulse und die Messzeit TC registriert werden darf, wie dies für ein langlebiges Nuklid ausreicht (vgl. Gleichung 9'), sondern dass ebenfalls die live time TA gemessen werden muss.

In der Praxis erwies sich Gleichung (17) als recht unhandlich; es wurde deshalb versucht, durch eine einfachere Beziehung einen angenäherten Wert A_0^+ der Impulsrate zu erhalten. Die Wahl fiel auf die Beziehung

$$A_0^+ = \frac{N}{TA} \cdot e^{\frac{\lambda TC}{2}} \quad (21)$$

Die Gleichung (21) wurde allein deswegen gewählt, weil sie sich reibungslos ins Rechenprogramm einfügen liess; aus Gleichung (17) lässt sie sich nicht herleiten.

Der Fehler, der durch die Benützung von Gleichung (21) anstelle der richtigen Gleichung (17) entsteht, wird durch den Quotienten A_0^+ / A_0 gegeben. Aus Fig. 3 geht hervor, dass dieser Fehler umso kleiner wird, je kleiner

- a) das Verhältnis live time TA / Halbwertszeit und
- b) das Verhältnis Messdauer TC / live time TA ist.

Leider läuft die Forderung nach Kleinhaltung dieser Grössen der aus der Zählstatistik herrührenden Notwendigkeit zuwider, eine möglichst grosse Zahl von Impulsen zu registrieren. Da dieser letzten Notwendigkeit das grössere Gewicht zukommt, so muss in allen einschlägigen Fällen die Korrektur gemäss Fig. 3 angebracht werden. In der vorliegenden Arbeit waren diese Korrekturen nie grösser als 2%.

4. Systematische Untersuchungen

4.1 Interferenzen bei den γ -Spektrogrammen

Von grosser Wichtigkeit für den Einsatz der INAA ist zweifellos die Abklärung der Frage, in welchem Masse der quantitative Nachweis des einen Isotops durch die Anwesenheit von anderen Isotopen gestört wird. Solche Interferenzen rühren einerseits von den grossen Unterschieden in den Aktivitäten der einzelnen Isotope (vgl. Abschnitt 2) sowie vom relativ bescheidenen Auflösungsvermögen des NaJ-Kristalles mit den resultierenden Ueberlappungen her.

Am kleinsten sind solche Interferenzen sicher zwischen 2 Nukliden, welche energiemässig weit voneinander getrennte γ -Quanten aufweisen (z.B. ^{24}Na und ^{56}Mn) und welche in annähernd gleicher Intensität am Gesamtspektrum partizipieren.

Viel grössere Interferenzen sind bei energiemässigen Ueberlappungen zu befürchten. Als Beispiel dazu wurde das System $^{27}\text{Mg}/^{56}\text{Mn}$ untersucht. Bei diesen beiden Isotopen überlappen sich die Hauptlinien (842 resp. 847 keV), während schwach ausgeprägte Nebenlinien entweder frei stehen (^{56}Mn : 1,81 MeV) oder nur schwach überlappt werden (^{27}Mg : 1,01 MeV). Zudem liegen die Kerndaten so ungünstig, dass bei gleichen Mengen und bei einer kurzen Bestrahlung die induzierte γ -Aktivität im Hauptpeak beim Mn 100 mal grösser ist als beim Mg (vgl. Tabelle 1). Eine Verschiebung dieses Verhältnisses zugunsten des ^{27}Mg durch Zerfallenlassen der Probe ist nicht möglich, da die Halbwertszeit des ^{56}Mn grösser als diejenige des ^{27}Mg ist. Unter diesen Umständen ist zu erwarten, dass die Bestimmung von Mg in Gegenwart von Mn Schwierigkeiten bereitet.

Fig. 4 gibt die Resultate entsprechender Versuche wieder; dabei ist der jeweils ermittelte Mg-Wert und sein Fehler als Funktion des Mg/Mn-Verhältnisses aufgetragen. Bis hinunter zu einem Mg/Mn-Verhältnis von 8 weist der gefundene Mg-Wert keine signifikanten Abweichungen vom Sollwert auf, d.h. die Mg-Bestimmung wird durch Mn in diesen

Grenzen nicht gestört. Hingegen zeigt Fig. 4 deutlich, dass sich der Fehler mit sinkendem Mg/Mn-Verhältnis erhöht, was statistische Gründe hat.

Noch ungünstiger als beim Mg liegen die Kerndaten beim Ca; bei gleichen Mengen Mn und Ca beträgt das Intensitätsverhältnis der beiden wichtigsten γ -Linien nach einer kurzen Bestrahlung 800 : 1; zudem wird die Hauptlinie des ^{49}Ca (3,10 MeV) noch teilweise von einer Nebenlinie des ^{56}Mn (2,95 MeV) überlappt; eine Verbesserung des Intensitätsverhältnisses durch Abklingenlassen der Probe ist ebenfalls nicht möglich, da ^{49}Ca die kürzere Halbwertszeit besitzt.

Fig. 5 zeigt die Resultate der entsprechenden Versuche. Die Analyse ist bis zu einem Ca/Mn-Verhältnis von 5 möglich, wobei die gefundenen Ca-Werte allerdings in Einzelfällen stärker vom Sollwert abweichen, als nach der theoretischen Streuung zu erwarten wäre; zudem erhöht ein steigender Mn-Gehalt den Fehler, mit welchem die Ca-Bestimmung behaftet ist. Fig. 5 zeigt ferner, dass die Mn-Bestimmung im untersuchten Bereich praktisch von der Menge des gleichzeitig anwesenden Ca unabhängig ist.

Günstiger als die Fälle Mg/Mn und Ca/Mn liegt das Paar V/Al. Allerdings fällt der Photopeak des ^{52}V (1,44 MeV) praktisch mit dem Rückstreupeak der ^{28}Al - γ -Linie zusammen, doch überwiegt bei gleichen Gewichtsverhältnissen die ^{52}V -Aktivität um einen Faktor 5. Entsprechend der bei Gesteinen normalerweise zu erwartenden Verhältnisse (d.h. mehr Al als V) wurde geprüft, bis zu welchem Al/V-Verhältnis eine V-Analyse noch sinnvoll ist.

Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt. Mit steigendem Al/V-Verhältnis zeigen die V-Resultate eine fallende Tendenz, wobei die Werte z.T. um mehr als die theoretische Streuung vom Sollwert abweichen (eine Abweichung von 5% wird bei einem Al/V-Verhältnis von ca. 100 erreicht). Ausserdem wird der Fehler der V-Bestimmung mit steigendem Al/V-Verhältnis immer grösser.

Die bei allen 3 untersuchten Fällen festgestellte Erscheinung, dass der theoretische Fehler der Komponente mit der geringeren Aktivität umso grösser ist, je grösser das Aktivitätsverhältnis ist, beruht zum grössten Teil auf der Zählstatistik: nach deren Regeln ist der relative Fehler einer Messung umso kleiner, je grösser die Anzahl der gesammelten Impulse ist. Nun ist aber bei gegebener Probe die von einer einzelnen Komponente herrührende Impulszahl proportional zur Messzeit, und diese wiederum muss umgekehrt proportional zur Aktivität der stärksten Komponente gewählt werden, da ja die Aufnahmefähigkeit jedes Kanals begrenzt ist. Somit können von der schwächeren Aktivität um so weniger Impulse registriert werden, je kleiner diese im Verhältnis zur grössten Aktivität der Probe ist.

4.2 Prüfung auf richtigen Zerfall der einzelnen Komponenten

Unter Abschnitt 3.4 ist darauf hingewiesen worden, dass bei der Auswertung der γ -Spektren eine an sich bekannte physikalische Grösse, nämlich die Halbwertszeit der einzelnen Isotope, nicht in die Rechnung eingeht. Die Messung ein und derselben Probe zu verschiedenen Zeiten nach Bestrahlungsende bietet deshalb ein ausgezeichnetes Mittel zur Prüfung der Frage, ob die Aktivitäten der einzelnen Komponenten mit der richtigen Halbwertszeit zerfallen; ein von der etablierten Halbwertszeit abweichendes Resultat würde dabei auf systematische Fehler in der Auswertung hindeuten, und die Resultate wären als unzuverlässig zu betrachten.

Grosse und vorerst unverständliche Schwierigkeiten bereitete in dieser Hinsicht das ^{28}Al , welches regelmässig einen Abfall zeigte, der grösser war, als er bei einer Halbwertszeit von 2,31 min (22) erwartet werden musste. Dies führte zu einer Ueberprüfung der Halbwertszeit (mit anderen Zählmethoden) an reinen Al-Proben, wobei die Halbwertszeit neu zu $2,24 \pm 0,01$ min bestimmt wurde (44); mit dieser Halbwertszeit wurden dann auch in Gesteinen konsistente Werte für die Al-Komponente erhalten.

In Fig. 7 sind die Analysenresultate wiedergegeben, wie sie aus mehreren aufeinanderfolgenden Messungen derselben Probe erhalten werden. Jede Komponente ist entsprechend ihrer Halbwertszeit korrigiert und auf das gewogene Mittel aller Messungen normiert worden. Die angegebenen Fehler ("theoretische Fehler einer Einzelmessung") entsprechen den Fehlern, welche das Auswerteverfahren für die betreffende Komponente in der betreffenden Messung ermittelt; ihre Variation entspricht wiederum weitgehend den sich ändernden Verhältnissen der einzelnen Aktivitäten zueinander. In dieser Figur sind keine systematischen Abweichungen der Messwerte festzustellen, was als Beweis für die Richtigkeit der Spektrumszerlegung anzusehen ist.

Die der Fig. 7 zugrunde liegenden Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst, welche zudem die experimentelle Streuung der einzelnen Punkte um das gewichtete Mittel enthält. Diese experimentelle Streuung ist in keinem Falle grösser als der mittlere theoretische Fehler der Einzelwerte.

Tabelle 3: Konstanz der Einzelkomponenten einer zerfallenden Probe

Isotop	benutzte Halbwertszeit (min)	betrachteter Bereich (min nach Bestrahlungsende)	Anzahl Messpunkte	experimentelle Streuung um das gewichtete Mittel	theoretischer Fehler einer Einzelmessung (Mittel)	Gehalt des betreffenden Elementes	Probe und Bestrahlungsdauer
^{28}Al	2.24	5 - 16	5	$\pm 1.0\%$	$\pm 1.4\%$	1.17%	23 mg Chondrit (Elenovka) Bestrahlungsdauer 10 sec
^{52}V	3.75	5 - 20	6	$\pm 6.6\%$	$\pm 7.0\%$	75 ppm	
^{49}Ca	8.8	5 - 24	7	$\pm 14\%$	$\pm 20\%$	1.1 %	
^{27}Mg	9.5	7 - 37	7	$\pm 1.3\%$	$\pm 4.1\%$	16.3 %	
^{56}Mn	155	7 - 66	8	$\pm 0.7\%$	$\pm 0.7\%$	2725 ppm	
^{24}Na	898	7 - 66	8	$\pm 1.3\%$	$\pm 3.5\%$	7370 ppm	
^{56}Mn	155	(h nach Bestrahlungsende) 6 - 23	4	$\pm 0.7\%$	$\pm 0.9\%$	2415 ppm	20 mg Chondrit (Roy)
^{24}Na	898	6 - 23	4	$\pm 0.4\%$	$\pm 0.8\%$	5900 ppm	Bestrahlungsdauer 60 sec

4.3 Korngrösse des zu untersuchenden Materials

Als die Beobachtung gemacht wurde, dass Aliquote von grob zermahlenden Meteoriten im Gegensatz zu feinem Material immer inkonsistente Resultate zeigten, musste geprüft werden, ob in diesen Fällen die einzelnen Aliquote wirklich reale Unterschiede in ihrer Zusammensetzung aufweisen. Solche Unterschiede werden erfahrungsgemäss am ehesten durch irgendwelche Fraktionierungsprozesse bei der Aliquotierung bedingt, und es lag nahe zu vermuten, dass im vorliegenden Falle die Fraktionierung durch eine ungleichmässige Verteilung der einzelnen Korngrössen des gebrochenen Materials auf die verschiedenen Aliquote bedingt war.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurde das Material eines lose zerstossenen Meteoriten (Maziba) durch Siebung in 6 verschiedene Korngrössenfraktionen unterteilt und diese Fraktionen der INAA unterworfen. Die Resultate sind in Tabelle 4 festgehalten.

Daraus geht hervor, dass die einzelnen Siebfraktionen in Bezug auf die untersuchten Elemente eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen; der Schwankungsbereich beträgt ca. 30%. Damit lässt sich erklären, dass es praktisch unmöglich ist, aus einem nur grob zerstossenen Material wahre Aliquote von ca. 50 mg zu entnehmen.

Demgegenüber werden keine Schwierigkeiten mit der Aliquotierung beobachtet, wenn mit einem fein zerstossenen Material (Korngrösse $\leq 3600 \text{ Maschen/cm}^2 = 150 \text{ mesh}$) gearbeitet wird (vgl. die Analysen der Standardgesteine und der Meteorite). Daraus leitet sich die zwingende Forderung ab, dass nur Gesteinsmaterial mit einer Korngrösse $\leq 3600 \text{ Maschen/cm}^2$ der INAA unterworfen werden darf, wenn repräsentative Resultate erhalten werden sollen.

Von den 10 möglichen Paarungen je zweier Elemente zeigen nur zwei eine starke Korrelation ($P \geq 99\%$), nämlich Al-Na einerseits und Mg-Mn andererseits; dies geht auch aus Fig. 8 hervor. Da in den Chondriten Al und Na hauptsächlich als Bestandteile des Plagioklas

und Mg und Mn hauptsächlich als Bestandteile des Olivin und des Pyroxen auftreten, so liegt der Schluss nahe, dass die beobachteten Differenzen zwischen den einzelnen Siebfraktionen auf einer korngrossenabhängigen Verteilung der erwähnten Mineralien beruhen. Diese Beobachtung dürfte ohne weiteres auch auf andere Meteoriten zutreffen, hat doch Dodd (11) ermittelt, dass die meisten gewöhnlichen Chondriten eine ähnliche Korngrössenverteilung (mit einem medianen Durchmesser von 0,3 bis 0,5 mm) der Silikateilchen besitzen.

In der Literatur werden häufig Differenzen zwischen den Analyseergebnissen zweier Aliquote desselben Meteoriten mit einer dem Material inhärenten Inhomogenität "erklärt". Die vorliegenden Resultate zeigen jedoch, dass eine ungeschickte Probenvorbereitung geeignet ist, solche Inhomogenitäten künstlich einzuführen und dass dem Argument der inhärenten Inhomogenität demnach mit Vorsicht zu begegnen ist. Gleicherweise sind Analysen, welche nur auf einer einzigen Probe beruhen, nicht zuverlässig, da in diesem Fall eine allfällig vorliegende oder künstlich erzeugte Inhomogenität unentdeckt bleiben muss.

Tabelle 4: Untersuchung von Korngrößenfraktionen des Chondriten Maziba

Korngrösse (Maschen/cm ²)	Gewichtsanteil (%)	Al (%)	Na (%)	Mg (%)	Mn (ppm)	V (ppm)
>100	15.0	1.00	0.603	12.9	2225	68
100 - 400	19.6	1.33	0.788	16.1	2776	64
400 - 900	8.7	1.14	0.689	16.3	2727	63
900 -1600	6.8	0.96	0.558	16.8	2746	66
1600 -3600	11.2	0.94	0.562	17.3	2739	57
<3600	38.7	1.00	0.600	17.6	2910	76

4.4 Störreaktionen

Als Störreaktionen sollen hier Kernreaktionen bezeichnet werden, welche das zu messende Isotop als Produkt einer Reaktion an einem Element mit anderer Ordnungszahl als dem gesuchten Element ergeben. Dabei kommen (n,p)- und (n,α)-Reaktionen in Frage, welche durch schnelle Neutronen herbeigeführt werden. Das Ausmass einer solchen Störreaktion ist demnach durch kernphysikalische Daten einerseits und das Verhältnis von thermischen zu schnellen Neutronen an der Bestrahlungsposition andererseits gegeben.

Störreaktionen führen zu Resultaten, welche zu hoch sind; ihr Beitrag muss deshalb abgezogen werden, was bei Kenntnis des Gehaltes des störenden Elementes und der Reaktionsdaten möglich ist. Letztere werden am besten experimentell bestimmt, weil die zur rechnerischen Bestimmung nötige genaue Kenntnis des Neutronenspektrums oft fehlt.

Für die bei den vorliegenden Experimenten benutzte Bestrahlungsposition wurden folgende Verhältnisse der Reaktionsraten experimentell gemessen:

$$\frac{{}^{27}_{\text{Al}} (n,p) {}^{27}_{\text{Mg}}}{{}^{26}_{\text{Mg}} (n,\gamma) {}^{27}_{\text{Mg}}} = 0.165$$

$$\frac{{}^{28}_{\text{Si}} (n,p) {}^{28}_{\text{Al}}}{{}^{27}_{\text{Al}} (n,\gamma) {}^{28}_{\text{Al}}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{{}^{56}_{\text{Fe}} (n,p) {}^{56}_{\text{Mn}}}{{}^{55}_{\text{Mn}} (n,\gamma) {}^{56}_{\text{Mn}}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$$

Alle übrigen für diese Arbeit benötigten Reaktionsratenverhältnisse wurden der Literatur entnommen¹⁾. Die auf unsere Verhältnisse umgerechneten Störraten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

1) Eine sehr nützliche Zusammenstellung ist beispielsweise in (25) enthalten.

Tabelle 5: Störreaktionen, welche bei der Aktivierungsanalyse von Gesteinen wichtig sind.

Gestörte Bestimmung	Art der Störreaktion	vorgetäuschte Menge beim Vorliegen von 1 g des Störelementes
Na	$^{24}\text{Mg} \text{ (n,p) } ^{24}\text{Na}$	0,4 mg
	$^{27}\text{Al} \text{ (n,}\alpha\text{) } ^{24}\text{Na}$	0,2 mg
Mg	$^{27}\text{Al} \text{ (n,p) } ^{27}\text{Mg}$	165 mg
	$^{30}\text{Si} \text{ (n,}\alpha\text{) } ^{27}\text{Mg}$	0,1 mg
Al	$^{28}\text{Si} \text{ (n,p) } ^{28}\text{Al}$	3,9 mg
	$^{31}\text{P} \text{ (n,}\alpha\text{) } ^{28}\text{Al}$	0,5 mg
Ca	keine Störung bei Messung des ^{49}Ca	- -
V	$^{52}\text{Cr} \text{ (n,p) } ^{52}\text{V}$	39 µg
	$^{55}\text{Mn} \text{ (n,}\alpha\text{) } ^{52}\text{V}$	0,5 µg
Mn	$^{56}\text{Fe} \text{ (n,p) } ^{56}\text{Mn}$	15 µg
	$^{59}\text{Co} \text{ (n,}\alpha\text{) } ^{56}\text{Mn}$	4 µg

Mit diesen Werten lassen sich die am Messresultat anzubringenden Korrekturen leicht berechnen, sofern der Gehalt des störenden Elementes bekannt ist; da die Korrektur oft sehr klein ist, braucht der Gehalt des störenden Elementes nur seiner Grössenordnung nach bekannt zu sein. So ergeben sich beispielsweise für einen Chondriten folgende relative Korrekturen am Messresultat:

Al	:	6 %
Mg	:	1.3%
Na	:	0.9%
Ca	}	weniger als 0,1%
V		
Mn		

5. Analyse von Standardgesteinen

Zur praktischen Prüfung des Verfahrens wurden eine Reihe von Standardgesteinen der INAA unterworfen. Dabei sollten folgende Punkte besonders geprüft werden:

- 1) die Richtigkeit der Resultate (dieser Begriff wird oft - allerdings zu wenig klar - mit Genauigkeit bezeichnet)
- 2) die Reproduzierbarkeit (Präzision) der Resultate
- 3) die Empfindlichkeit der Methode.

Die Prüfung der Richtigkeit kann nur an Proben erfolgen, deren Zusammensetzung bekannt ist; aus diesem Grunde drängt sich die Wahl von Standardgesteinen auf, wenn auch die publizierten Resultate dieser Gesteine oft erstaunlich grosse Diskrepanzen zeigen.

5.1 Verwendete Standardgesteine

Es wurden folgende Substanzen als Standardgesteine verwendet:

- 1) G-1 (Granit)
- 2) W-1 (Diabas)
- 3) PCC-1 (Peridotit)
- 4) BCR-1 (Basalt)
- 5) Dolomit NBS 88a
- 6) Portlandzement NBS 1015
- 7) Mischung M-I (1 Teil BCR-1 + 2,984 Teile PCC-1)
- 8) Mischung M-II (1 Teil Portlandzement + 4,088 Teile PCC-1).

Die Proben 1) bis 4) wurden vom U.S. Geological Survey (Washington, D.C.) hergestellt und verteilt; die umfassendsten und letzten Zusammenstellungen der betreffenden Analysendaten haben Fleischer (15) und Flanagan (14) publiziert.

Die Proben 5) und 6) stammen vom National Bureau of Standards (Washington, D.C.) und wurden mit den entsprechenden Zertifikaten geliefert.

Die Proben 7) und 8) sind Mischungen, welche aus zwei Proben in den angegebenen Verhältnissen selber hergestellt wurden, um Lücken im Konzentrationsbereich zu decken.

Alle verwendeten Standardgesteine waren schon beim Bezug so fein gemahlen, dass kein Korngrösseneffekt nach Abschnitt 4.3 befürchtet werden musste.

5.2 Experimentelles Vorgehen

Die Einwaagen der Proben betrugen zwischen 7 und 50 mg, die Bestrahlungszeiten zwischen 4 und 60 Sekunden.

Normalerweise wurden pro Probe 2 Bestrahlungen durchgeführt:

- eine kürzere (von 4-20 Sekunden Dauer), nach welcher Messungen innert 3-20 Minuten erfolgten zur Erfassung von Al, V, Mg und Ca.
- eine längere (von 30-60 Sekunden Dauer), nach welcher Messungen innert 2-24 Stunden erfolgten zur Erfassung von Mn und Na.

In einer Bestrahlungsbüchse wurden jeweils 2 Proben und eine grössere Zahl von Standards untergebracht. Letztere bestanden entweder aus direkt eingewogenen Mengen von Na, Ca oder Mg in Form ihrer Oxide oder Karbonate, oder es wurden (im Falle von Al, V und Mn) Aliquote einer verdünnten Lösung eingetrocknet.

5.3 Resultate

Die Resultate sind in den Tabellen 6 bis 11 zusammengestellt. Als Literaturwert wird darin bezeichnet:

- der Wert der NBS-Zertifikate für den Portlandzement und den Dolomit; zu diesen Werten ist keine Angabe der Präzision erhältlich.

- die von Fleischer (15) empfohlenen Werte für Al, Mg und Ca im Falle des W-1 und G-1.
- das ungewogene Mittel aller Einzelbestimmungen, welche in den einschlägigen Publikationen enthalten sind (15,14), für alle übrigen Fälle.

Als "Bereich Lit." werden die bei (15) und (14) angegebenen Extremwerte aufgeführt.

Als Fehler wird die in Prozenten des Mittelwertes $\bar{x}$ ausgedrückte experimentelle Standardabweichung σ einer Einzelprobe bezeichnet. σ berechnet sich dabei nach

$$\sigma = \left(\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{1/2}$$

und der prozentuale Fehler beträgt somit $\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\%$.

Die Anzahl n der Proben ist in den Tabellen 6 bis 11 ebenfalls vermerkt.

Tabelle 6: Na-Bestimmungen in Standardgesteinen

Probe	Literaturwert (ppm)	Bereich	Ergebnisse dieser Arbeit		
			Mittelwert (ppm)	Fehler (%)	Probenzahl
Dolomit	ca. 70	a)	120	± 3.2	6
M-II	-	b)	393	± 2.2	4
Portland- zement	1180	c)	1150	± 1.1	4
M-I	6250	d)	6390	± 0.5	5
W-I	15800	e)	16300	± 1.7	4
BCR-1	24580	g)	23800	± 0.9	4
		f)			
		h)			

- a) das Zertifikat des NBS gibt nur eine signifikante Stelle : 0.01% Na_2O
b) nicht berechenbar, da Daten für PCC-1 unzuverlässig (14)
c) das Zertifikat des NBS gibt nur 2 signifikante Stellen: 0.16% Na_2O
d) berechnet aus dem Literaturwert für BCR-1 und ca. 60 ppm für PCC (6)
e) Mittel aller Einzelresultate nach (15)
f) nach (15)
g) Mittel aller Einzelresultate nach (14)
h) nach (14)

Tabelle 7 : Mg-Bestimmungen in Standardgesteinen

Probe	Literaturwert (%)	Bereich	Ergebnisse dieser Arbeit		Gewichtsver- hältnis Mg/Mn
			Mittelwert (%)	Fehler (%)	
BCR-1	1.98 a)	1.16 - 2.24 b)	1.98	± 6	15
Portland- zement	2.56 c)		2.86	± 5	60
W-1	3.99 d)	3.74 - 4.18 e)	3.72	± 5	30
Dolomit	12.85 c)		13.1	± 1.5	560
M-I	20.18 f)		20.5	± 1.5	200
M-II	21.61 f)		21.7	± 1.8	270
PCC-1	26.28 a)	25.0 - 27.7 b)	26.6	± 1.7	300

a) Mittel aller Einzelresultate nach (14)

b) nach (14)

c) nach Zertifikat NBS

d) empfohlener Wert nach (15)

e) nach (15)

f) berechnet aus den Literaturwerten für die Einzelkomponenten

Tabelle 8: Al-Bestimmungen in Standardgesteinen

Probe	Literaturwert	Bereich	Ergebnisse dieser Arbeit		
			Mittelwert (%)	Fehler (%)	Probenzahl
Dolomit	0.101 a)	0.11 - 1.4 c)	0.103	+ 0.9	4
PCC-I	0.453 b)		0.352	+ 1.4	4
M-II	0.888 d)		0.780	+ 0.5	4
M-I	2.15 d)		2.08	+ 2.0	4
Portlandzement	2.67 a)	6.52 - 7.79 c)	2.57	+ 2.2	6
BCR-I	7.23 b)		7.12	+ 0.9	4
G-I	7.43 e)		7.40	+ 1.5	7
W-I	7.86 e)		7.92	+ 2.3	11

- a) nach Zertifikat NBS
- b) Mittel aller Einzelresultate nach (14)
- c) nach (14)
- d) berechnet aus den Literaturwerten der Einzelkomponenten
- e) empfohlener Wert nach (15)
- f) nach (15)

Tabelle 9 : Ca-Bestimmungen in Standardgesteinen

Probe	Literaturwert (%)	Bereich	Ergebnisse dieser Arbeit			Gewichtsverhältnis Ca/Mn
			Mittelwert (%)	Fehler (%)	Probenzahl	
M-I	1.53 a)		1.37	+ 7	5	15
BCR-1	4.97 b)	4.39 - 5.95 c)	5.09	+ 7	4	37
W-1	7.83 d)	7.40 - 8.11 e)	7.63	+ 2	4	60
M-II	8.92 a)		8.61	+ 3	4	110
Dolomit	21.55 f)		21.44	+ 2	4	1100
Portland- zement	43.85 f)		43.58	+ 1.3	6	1100

a) berechnet aus den Literaturwerten der Einzelkomponenten

b) Mittel aller Einzelresultate nach (14)

c) nach (14)

d) empfohlener Wert nach (15)

e) nach (15)

f) nach Zertifikat NBS

Tabelle 10: V-Bestimmungen in Standardgesteinen

Probe	Literaturwert (ppm)	Bereich	Ergebnisse dieser Arbeit			Gewichtsverhältnis Al/V
			Mittelwert (ppm)	Fehler (%)	Probenzahl	
Dolomit	-	-	2.2	± 15	4	470
PCC-I	31.2	21 - 55 c)	30	± 4	4	130
M-II	32.7	-	32	± 7	4	240
Portland- zement	-	-	39	± 9	6	680
M-I	120	-	129	± 4	4	160
W-I	256	213 - 360 g)	256	± 2	4	310
BCR-1	384	120 - 700 c)	395	± 1	4	180

- a) keine Angabe im Zertifikat NBS
b) Mittel aller Einzelresultate nach (14)
c) nach (14)
d) berechnet mit dem Literaturwert für PCC-I und dem experimentellen Wert für den Portlandzement
e) berechnet nach dem Literaturwert für PCC-I und BCR-1
f) Mittel aller Einzelresultate nach (15)
g) nach (15)

Tabelle 11: Mn-Bestimmungen in Standardgesteinen

Probe	Literaturwert (ppm)	Bereich	Ergebnisse dieser Arbeit		
			Mittelwert (ppm)	Fehler (%)	Probenzahl
Dolomit	ca. 230 a)		204	+ 1.0	6
Portland- zement	ca. 410 a)		389	+ 1.0	4
M-II	790 b)		785	+ 1.1	4
PCC-1	889 c)	610 - 1430 d)	893	+ 0.6	4
M-I	1005 e)		1037	+ 0.9	5
W-1	1327 f)	1000 - 1540 g)	1345	+ 0.9	4
BCR-1	1350 c)	1040 - 1600 d)	1465	+ 2.0	4

- a) Zertifikat des NBS gibt nur eine signifikante Stelle : 0.03% MnO (NBS 88a) resp. 0.06% Mn_2O_3 (NBS 1015)
- b) berechnet aus dem Literaturwert für PCC-1 und dem Messwert für den Portlandzement
- c) Mittel aller Einzelresultate nach (14)
- d) nach (14)
- e) berechnet mit den Literaturwerten für PCC-1 und BCR-1
- f) Mittel aller Einzelresultate nach (15)
- g) nach (15)

5.4 Diskussion

- Na : -Die Richtigkeit der Resultate ist angesichts der grossen Streuung der Literaturwerte schwer zu beurteilen. Die gute Uebereinstimmung der Mittelwerte mit unseren experimentellen Werten ist deshalb eher unerwartet.
- Die erzielte Präzision ist bei einem Gehalt > 500 ppm besser als $\pm 2\%$.
- Gehalte bis zu 100 ppm können ohne Schwierigkeiten gemessen werden.
- Mg : -Wie nach den Ergebnissen von Abschnitt 4.1 erwartet werden musste, hängt die Präzision stark vom Mg/Mn-Verhältnis ab (vgl. die 3 ersten Proben!).
- Die experimentellen Fehler sind dabei etwas grösser als die nach Fig. 4 erwarteten Fehler; dies hängt mit dem komplizierten Aufbau der γ -Spektren von realen Proben zusammen.
- Für Mg/Mn-Verhältnisse > 200 ist die Präzision besser als $\pm 2\%$, und die Richtigkeit der Resultate scheint auf besser als 2% gegeben zu sein.
- Die Nachweisgrenze für Mg hängt sehr stark von der Konzentration anderer Elemente, insbesondere Mn, ab.
- Al : -Die Präzision der Resultate liegt im ganzen untersuchten Bereich zwischen 0.1 und 8% bei $\pm 2\%$ bis besser als $\pm 1\%$, und zwar unabhängig vom Al-Gehalt.
- Die Richtigkeit der Resultate liegt im Bereich der Präzision mit Ausnahme des PCC und der Mischungen, welche PCC enthalten. Der Literaturmittelwert für PCC ist mit grosser Sicherheit falsch, was angesichts der riesigen Streuung der Einzelresultate nicht verwundert. Werden an Stelle der Literaturwerte die hier ermittelten experimentellen Werte von

0.352% für PCC¹⁾ sowie von 2.57% für den Portlandzement eingesetzt, so errechnet man für M-II 0.788% Al und für M-I 2.08% Al, was bedeutet, dass die experimentellen Werte unter sich konsistent sind.

-Die Empfindlichkeitsgrenze ist mit 0.1% noch lange nicht erreicht; sie dürfte 1 bis 2 Grössenordnungen tiefer liegen.

Ca : -Auch bei der Ca-Bestimmung bestätigt sich die in Abschnitt 4.1 beschriebene Erscheinung, dass die Präzision hauptsächlich vom Ca/Mn-Verhältnis abhängt (siehe M-I und BCR). Dass die Fehler grösser sind als nach Fig. 5 zu erwarten wäre, rührt von der Gegenwart weiterer Aktivitäten her. Bei einem Ca/Mn-Verhältnis $> ca. 50$ beträgt die mittlere Präzision $\pm 2\%$.

-Die Richtigkeit der Resultate liegt - abgesehen vom ungünstigsten Fall (M-I) - im Rahmen der Präzision.

-Die Nachweisgrenze wird weitgehend durch das Ca/Mn-Verhältnis bestimmt.

V : -Wie beim Ca und Mg das Mn, so stellt beim V das Al den grössten Störfaktor dar. Die Präzision ist nur wenig schlechter als nach Fig. 6 erwartet werden darf. Fehler von kleiner $\pm 4\%$ werden nur bei einem Al/V-Verhältnis von kleiner ca. 200 erreicht.

-Die Richtigkeit ist angesichts der durch die grosse Streuung der Literaturwerte zum Ausdruck gebrachten Unsicherheit des Literaturmittelwertes schwer zu beurteilen; sie dürfte jedoch innerhalb des durch die Präzision gegebenen Rahmens liegen.

1) Ein fast identischer Wert für PCC (0.355%) wurde übrigens mit einer ähnlichen Methode von Loveland et al. (23) gefunden.

-Die Nachweisgrenze ist weitgehend durch das Al/V-Verhältnis bestimmt und wird nur bei Al-Gehalten von weniger als 0.2% unter 10 ppm liegen.

- Mn :
- Die Präzision beträgt im ganzen untersuchten Bereich von 200 - 1500 ppm im Mittel $\pm 1\%$ und ist praktisch von den übrigen Komponenten unabhängig.
 - Die Richtigkeit der Resultate ist wegen der Ungenauigkeit der Angaben beim Dolomit und beim Portlandzement schwer zu beurteilen. Beim PCC und W-1 liegt sie innerhalb der durch die Präzision gegebenen Grenzen. Beim BCR besteht eine grosse positive Abweichung gegenüber dem Literaturmittelwert, die sich auch auf M-1 auswirkt. Wird jedoch der Sollwert für M-1 mit dem hier ermittelten Wert für BCR berechnet, so ergibt sich ein Wert von 1034 ppm in guter Uebereinstimmung mit dem experimentellen Wert; die Resultate scheinen deshalb untereinander konsistent zu sein.
 - Die Nachweisgrenze liegt erheblich tiefer als der kleinste hier gefundene Wert von 200 ppm.

6. Analyse einiger Steinmeteoriten

Zur Ueberprüfung der Frage, ob sich die an Modellsubstanzen erzielten Ergebnisse auch auf Proben aus der Praxis übertragen lassen, standen viele Möglichkeiten offen. Dass dazu einige Steinmeteoriten gewählt wurden, hat folgenden Grund:

In den letzten zwei bis drei Jahren hat es sich gezeigt, dass für die Deutung vieler Aspekte der Meteoritenforschung die bisher vorliegenden, meistens durch klassische nasschemische Methoden gewonnenen Analysendaten der hauptsächlichsten Elemente nicht genügen, und es werden in diesem Zusammenhang dringend zuverlässigere Daten gefordert (38). Ein besonderes Interesse kommt dabei den instrumentellen Methoden wie Röntgenfluoreszenz, Elektronenmikrosonde und Aktivierungsanalyse zu.

Während die zerstörende NAA bereits seit längerem mit grossem Erfolg zur Bestimmung von Spurenelementen in Meteoriten eingesetzt wird, sind die Anwendungen der INAA zur Bestimmung von Hauptelementen noch selten (z.B. 23, 33, 34). Der Einsatz der INAA auf diesem Gebiet erscheint unter anderem auch darum geboten, weil hier häufig nur kleinste Substanzmengen (etwa von separierten Mineralfraktionen) vorliegen und weil es oft wünschbar ist, eine Anzahl verschiedener Elemente aus derselben Probe zu bestimmen.

Zur Prüfung der Frage, mit welchem Erfolg die INAA (natürlich unter den in Abschnitt 2 dargelegten Einschränkungen) für diesen Problemkreis eingesetzt werden kann, wurde eine Serie von 7 L-Chondriten untersucht. Die Auswahl der Proben war dabei durch die Erhältlichkeit von Meteoritenmaterial gegeben, welches den in Abschnitt 4.3 aufgestellten Feinheitskriterien genügt, so dass bei der Aliquotierung keine Inhomogenitätserscheinungen zu erwarten waren¹⁾.

1) Für die Ueberlassung der gemahlten Proben sei Herrn Dr. Grögler (Physikalisches Institut der Universität Bern) auch an dieser Stelle gedankt.

6.1 Analyse von L-Chondriten

Es ist gezeigt worden, dass die Mengenverhältnisse der einzelnen Elemente zueinander von ausschlaggebender Bedeutung für den Einsatz der INAA ist. Der mittleren Zusammensetzung der L-Chondrite, wie sie etwa Craig (9) gibt, entsprechen folgende, in diesem Zusammenhang interessierende Gewichtsverhältnisse:

$$\text{Al/V} \sim 170, \quad \text{Mg/Mn} \sim 70 \quad \text{und} \quad \text{Ca/Mn} \sim 6$$

Nach den in den Abschnitten 4.1 und 5.3 erhaltenen Resultaten muss erwartet werden, dass unter diesen Umständen die Bestimmung von Mg und V gerade noch möglich ist, dass jedoch mit einem größeren Fehler zu rechnen ist; die Bestimmung von Ca ist wegen des ungünstigen Ca/Mn-Verhältnisses nicht sinnvoll. Für die Bestimmung von Al, Na und Mn sind keine Schwierigkeiten zu erwarten.

Die untersuchten Meteoriten sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Liste der analysierten Meteoriten

Name	Fall oder Fund	Klassifikation nach Todd-Van Schmus	Ausgangsmenge für die Probenpräparation
Bjurböle	Fall	L-4	0.4 g
Bruderheim	Fall	L-6	4.8 g
Elenovka	Fall	L-5 (?)	0.2 g
Holbrook	Fall	L-6	0.2 g
Mocs	Fall	L-6	170 g
Otis	Fund	L-6	0.3 g
Roy	Fund	L-5	100 g

Die Einwaage für die INAA betrug in jedem Fall zwischen 10 und 30 mg, und es wurden pro Meteorit 4 Aliquote gemessen. Im übrigen wurde das in Abschnitt 5.2 beschriebene Vorgehen beibehalten. Die in Abschnitt 4.4 erwähnten Störreaktionen wurden berücksichtigt. Die Resultate der Analysen sind in Tabelle 13 jeweils in der ersten Zeile wiedergegeben; die Tabelle enthält auch einige früher gemessene Werte.

6.2 Diskussion der Analysenresultate der L-Chondriten

Die experimentell festgestellte Streuung der Werte einer Einzelmessung um das Mittel beträgt bei den untersuchten 7 Meteoriten durchschnittlich:

Mn $\pm$ 1,0%	Mg $\pm$ 2,6%
Na $\pm$ 1,4%	V $\pm$ 5 %
Al $\pm$ 1,5%	Ca $\pm$ 15 %

Sie liegen somit in dem Bereich, der nach den Ergebnissen von Abschnitt 4.1 und 5.3 erwartet werden darf. Dies bedeutet, dass die Präzision der Resultate hauptsächlich durch die Auswertung der γ -Spektren bedingt ist und dass die Aliquotierung oder eine inhärente Probeninhomogenität keine nennenswerte Störung verursacht.

Im Vergleich zu den klassischen nasschemischen Analysen an Steinsmeteoriten (welche - dies sei hier in Erinnerung gerufen - mit erheblich grösseren Einwaagen arbeiten müssen und viel zeitaufwendiger sind) dürfte die hier erzielte Präzision für Mn, Na und Al als besser, für V als gleichwertig und für Mg und Ca als schlechter bezeichnet werden. Als besonders wertvoll ist in diesem Zusammenhang die gute Präzision der Al-Resultate zu betrachten, da das Al in der Diskussion von Fraktionierungsprozessen bei der Entstehung der einzelnen Meteoritenklassen eine wichtige Stellung einnimmt und die bisherigen auf nasschemischem Wege erhaltenen Al-Resultate nicht die dafür nötige Präzision aufweisen (1).

Eine Diskussion der Richtigkeit der Analysenresultate an Hand der in der Tabelle 13 angegebenen früheren Messwerte kann nicht sinnvoll durchgeführt werden, weil bei den meisten Literaturwerten ein oder sogar beide der folgenden Beurteilungskriterien fehlen:

- Analyse eines Standardgesteines mit ähnlicher Zusammensetzung (zur Beurteilung der erzielten Richtigkeit),
- Analyse von mehreren Aliquoten derselben Meteoritenprobe (zur Beurteilung der Präzision).

Somit bleibt nur die Feststellung, dass die Resultate verschiedener Autoren einen erstaunlich grossen Streubereich zeigen, woraus gefolgert werden muss, dass es zur Erzielung von konsistenten Daten noch grosser Anstrengungen bedarf.

Ein Blick auf die hier erhaltenen Daten (in Tabelle 13 ist die Reihenfolge der Meteoriten nach ihrem Al-Gehalt gewählt worden) zeigt eine gewisse Parallelität der einzelnen Element-Konzentrationen. In der Tat zeigt die Rechnung, dass die Paare Mn-Mg, Mn-Na, Mn-V und Mg-Na mit einer Wahrscheinlichkeit von $> 99\%$ linear korreliert sind; für die Paare Al-Na, Al-Mn, Al-V und Mg-V beträgt die Wahrscheinlichkeit zwischen 95 und 99%.

Ähnliche Zusammenhänge sind kürzlich wiederholt betont worden, am schärfsten vielleicht von Ahrens und Von Michaelis (2), welche zu dem Schluss kommen, dass die Verhältnisse der Elemente Fe, Mn, Ti, Ca, K, P, Si, Al, Mg, Zr, Rb und Sr zueinander innerhalb jeder der hauptsächlichsten Chondriten-Klasse nur wenig variieren.

Wenn diese Aussage als Arbeitshypothese genommen wird, so ergibt sich eine Möglichkeit zur Prüfung der in dieser Arbeit erhaltenen Daten. In Fig. 9 sind die Mg- und die Mn-Gehalte von L-Chondriten gegeneinander aufgetragen; dabei stammen die mit einer Fehlerangabe für das Mg versehenen Werte aus dieser Arbeit; die übrigen Werte sind von Von Michaelis et al. (39) durch Röntgenfluoreszenz erhalten worden. Die Linie bezeichnet ein konstantes Mg/Mn-Verhältnis von 58,5, welche Zahl dem Mittel der Röntgenfluoreszenzdaten entspricht. Aus Fig. 9 ist ersichtlich, dass die durch zwei verschiedene

Methoden gewonnenen Resultate in sehr befriedigender Weise übereinstimmen.

Einer ähnlichen Prüfung ist das Paar Al-Na zugänglich, für welches Loveland et al. (23) in der Gruppe der L 4-6 Chondriten ein atomares Verhältnis von $1,40 \pm 0,20$ angibt. Dieser Wert ist zusammen mit den hier erhaltenen Daten in Fig. 10 aufgetragen; auch hier ergibt sich eine befriedigende Uebereinstimmung.

Interessant ist schliesslich noch die Frage nach Unterschieden zwischen den Fällen und den Funden. Eine genauere Analyse zeigt zwischen diesen beiden Gruppen eine bemerkenswerte Differenz bei den Na-Gehalten. Nicht nur liegen die absoluten Na-Werte bei den Funden tiefer, sondern auch die Verhältnisse von Na zu Al, Mn und Mg zeigen charakteristische Unterschiede (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14: Vergleich zwischen Fällen und Funden in Bezug auf den Na-Gehalt

	Al/Na	Mn/Na	Mg/Na
Fälle (5)	$1,61 \pm 1\% *$	$0,369 \pm 2\%$	$21,4 \pm 3\%$
Funde (2)	2,01	0,444	25,8
Differenz	25%	20%	20%

*) Dieser Wert wurde ohne Berücksichtigung von Bjurböle gerechnet.

Dieser Befund kann - vorbehältlich der kleinen Zahl der hier untersuchten Proben - so interpretiert werden, dass auch die Funde ursprünglich gleiche Al/Na-, Mn/Na- und Mg/Na-Verhältnisse aufwiesen wie die Fälle, dass aber beim Verwittern ein gegenüber den übrigen Elementen grösserer Na-Verlust eingetreten ist.

Tabelle 13: Analysendaten von 7 L-Chondriten

Die jeweils zuerst angeführten Werte sind in dieser Arbeit erhalten worden, die übrigen Werte sind der Literatur entnommen.

Name	Mg %	Ca %	Al %	Na %	Mn ppm	V ppm
Roy	14,5 ± 2%	1,1 ± 15%	1,09 ± 0,8%	0,584 ± 1,3%	2415 ± 0,7%	67 ± 5%
					2430 (28)	
Otis	14,5 ± 2%	0,9 ± 15%	1,10 ± 1,0%	0,540 ± 1,4%	2555 ± 0,7%	71 ± 5%
					2490 (28)	
Mocs	15,7 ± 3%	1,2 ± 15%	1,16 ± 1,7%	0,729 ± 3,0%	2744 ± 1,0%	75 ± 5%
					2610 (31)	
					2625 (18)	
					2670 (21)	
Bruderheim	15,3 ± 3%	1,1 ± 15%	1,17 ± 1,2%	0,730 ± 0,7%	2628 ± 0,3%	68 ± 5%
					2400 (45)	
					2480 (12)	
Elenovka	16,3 ± 3%	1,1 ± 15%	1,17 ± 1,0%	0,727 ± 1,3%	2725 ± 0,9%	75 ± 5%
					2400 (7)	
	15,5 (7)	1,49 (7)	2,10 (7)	0,78 (7)	3120 (28)	

Holbrook	15,9 + 2%	1,1 + 15%	1,21 + 3%	0,737 + 1,8%	2736 + 2,4%	73 + 5%
	15,2 (27)	1,24 (27)	1,01 (27)	0,69 (27)	2900 (27)	180 (18)
	15,73 (39)	1,280(39)	1,133 (39)	0,73 (13)	2670 (39)	
	15,5 (21)	1,34 (21)	1,09 (23)	0,77 (31)	2300 (45)	
			1,15 (18)		2480 (28)	
			1,49 (21)		3160 (31)	
					3280 (18)	
					3950 (21)	
Bjurböle	15,9. + 3%	1,1 + 15%	1,35 + 1,7%	0,770 + 0,6%	2784 + 0,8%	78 + 5%
	15,42 (39)	1,345 (39)	1,195 (39)		2630 (39)	
	15,5 (30)	1,30 (30)	1,35 (30)	0,92 (30)	930 (30)	
			1,03 (23)	0,615 (33)	2240 (28)	
				0,690 (32)	2260 (33)	
				0,698 (34)	2500 (45)	
				0,70 (13)	2560 (32)	
					2860 (34)	

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) Ahrens, L.H.
Notes on the fractionation of some of the abundant lithophile elements in chondrites with particular reference to Ca and Al.
Geochim. Cosmochim. Acta 31 (1967) 861.
- (2) Ahrens, L.H. and H. Von Michaelis
The composition of stony meteorites.
III. Some inter-element relationships.
Earth Planet. Sci. Letters 5 (1969) 395.
- (3) Alder, F.
Some operation experience with the Swiss pool-type reactor SAPHIR.
RAG-Bericht 7 (1958).
- (4) Amiel, S.
Modern rapid radiochemical separations.
In: Nuclear Chemistry (Editor: L.Yaffe), vol.2, p.251 (1968).
- (5) Bowen, H.J.M. and D. Gibbons
Radioactivation analysis.
Clarendon Press, Oxford (1963).
- (6) Brunfelt, A.O. and E. Steinnes
Instrumental neutron activation analysis of standard rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta 30 (1966) 921.
- (7) Burckera, E.C. und B.W. Mirskaja
Chemische Zusammensetzung des Steinmeteoriten Elenovka
(auf ukrainisch).
Geol. Z. (Kiew) 13 (1953) No. 3, 80.
- (8) Comunetti, A.M.
A new gain stabilising system for scintillation spectrometers.
Nucl. Instr. Methods 37 (1965) 125.

- (9) Craig, H.
Petrological and compositional relationship in meteorites.
Isotopic Cosmic Chem. (1964) 401.
- (10) Crouthamel, C.E.
Applied gamma-ray spectrometry.
Pergamon Press (1960).
- (11) Dodd, R.T.
Metamorphism of the ordinary chondrites: A review.
Geochim. Cosmochim. Acta 33 (1969) 161.
- (12) Duke, M., D. Maynes and H. Brown
The petrography and chemical composition of the Bruderheim meteorite.
J. Geophys. Res. 66 (1961) 3557.
- (13) Edwards, G. and H.C. Urey
Determination of alkali metals in meteorites by a distillation process.
Geochim. Cosmochim. Acta 7 (1955) 154.
- (14) Flanagan, F.J.
U.S. Geological Survey standards -II.
Geochim. Cosmochim. Acta 33 (1969) 81.
- (15) Fleischer, M.
U.S. Geological Survey standards -I.
Geochim. Cosmochim. Acta 33 (1969) 65.
- (16) Girardi, F., G. Guzzi and J. Pauly
Data handbook for sensitivity calculations in neutron activation analysis.
EUR 1898 e (1965).

- (17) Guinn, V.P. and H.R. Lukens
Nuclear Methods.
In: Trace analysis: Physical methods (Editor: G.H.Morrison).
Interscience, New York (1965), p. 325.
- (18) Höfler, H. and H. Sorantin
Application of nondestructive activation analysis to meteorites:
determination of aluminium, vanadium, manganese and gold in
stony and iron meteorites.
Chem. Geol. 2 (1967) 273.
- (19) Junod, E.
Etudes d'analyse par activation. Le comptage des radionuclides
de périodes courtes.
CEA-R 2980 (1966).
- (20) Kemp, D.M. and A.A. Smales
The determination of vanadium in rocks and meteorites by neu-
tron activation analysis.
Anal. Chim. Acta 23 (1960) 397.
- (21) Kiesl, W., H. Seitner, F. Kluger and F. Hecht
Determination of trace elements by chemical analysis and
neutron activation in meteorites of the collection of the
Viennese Museum of Natural History.
Monatsh. Chem. 98 (1967) 972.
- (22) Lederer C.M., J.M. Hollander and J. Perlmann
Table of isotopes, 6th ed., New York, Wiley (1967).
- (23) Loveland W., R.A. Schmitt and D.E. Fisher
Aluminium abundances in stony meteorites.
Geochim. Cosmochim. Acta 33 (1969) 375.

- (24) Lukens, H.R.
Elemental survey analysis by neutron activation.
GA-5896 (1964).
- (25) Lukens, H.R.
Estimated photo peak specific activities in reactor irradiations.
GA-5073 (1964).
- (26) Mason, B. and H.B. Wiik
The composition of the Ottawa, Chateau-Renard, Mocs and New Concorde meteorites.
Am. Museum Novitates No. 2069 (1961).
- (27) Mason, B. and H.B. Wiik
The Holbrook, Arizona, chondrite.
Geochim. Cosmochim. Acta 21 (1961) 276.
- (28) Moore, C.B. and H. Brown
The distribution of manganese and titanium in stony meteorites.
Geochim. Cosmochim. Acta 26 (1962) 495.
- (29) Pictet, J.M. and A. Etemad
Bulk shielding studies at the reactor Saphir.
EIR-Bericht No. 27 (1962).
- (30) Ramsay, W. and L.H. Borgström
Der Meteorit von Bjurböle bei Borga.
Bull. Comm. Geol. Finlande 12 (1902) 1.
- (31) Schaudy R., W. Kiesel and F. Hecht
Activation analytical determination of elements in meteorites.
Chem. Geol. 2 (1967) 279.

- (32) Schaudy, R., W. Kiesel and F. Hecht
Activation analytical determination of elements in meteorites, 2.
Chem. Geol. 3 (1968) 307.
- (33) Schmitt, R.A.
Research on elemental abundances in meteoritic and terrestrial
matter.
GA-7424 (1966).
- (34) Schmitt, R.A., R.H. Smith and G.G. Goles
Abundances of Na, Sc, Cr, Mn, Fe, Co and Cu in 218 individual
meteoritic condrules via activation analysis.
J. Geophys. Res. 70 (1965) 2419.
- (35) Schonfeld, E.
Alpha - a computer program for the determination of radioiso-
topes by least squares resolution of the gamma-ray spectra.
ORNL-3810 (1965) and ORNL-3975 (1966).
- (36) Schonfeld, E.
Determination of nuclide concentrations in solutions contain-
ing low levels of radioactivity by least squares resolution
of the gamma-ray spectra.
ORNL-3744 (1965).
- (37) Smales, A.A.
Radioactivity techniques in trace characterisation.
In: Trace characterization: Chemical and physical (Editors:
W.W. Meinke and B.F. Scribner).
National Bureau of Standards Monograph 100 (1967), p. 307.
- (38) Von Michaelis, H., J.P. Willis, A.J. Erlank and L.H. Ahrens
The composition of stony meteorites.
I. Analytical techniques.
Earth Planet. Sci. Letters 5 (1969) 383.

- (39) Von Michaelis, H., L.H. Ahrens and J.P. Willis
The composition of stony meteorites.
II. The analytical data and an assessment of their quality.
Earth Planet. Sci. Letters 5 (1969) 387.
- (40) Wytttenbach, A.
Die zerstörungsfreie, aktivierungsanalytische Bestimmung
von Hauptbestandteilen in grösseren Probestücken.
Helv. Chim. Acta 49 (1966) 2555.
- (41) Wytttenbach, A. and H. Hermann
The quantitative nondestructive analysis of silver coins
by neutron activation.
Archaeometry 9 (1966) 139.
- (42) Wytttenbach, A., A.M. Comunetti und H. Weitze
Erfahrungen mit einem stabilisierten γ -Spektrometer.
EIR, Interner Bericht TM-CH-92 (1967).
- (43) Wytttenbach, A., H. Weitze und H. Dulakas
Die pneumatische Bestrahlungsanlage (Rohrpost) Radiochemie-
Saphir.
EIR, Interner Bericht TM-CH-98 (1968).
- (44) Wytttenbach, A. and H. Dulakas
The half-life of ^{28}Al .
J. Radioanal. Chem. 2 (1969) 287.
- (45) Yates, A.M., S.T. Tackett and C.B. Moore
Chromium and manganese in chondrites.
Chem. Geol. 3 (1968) 313.

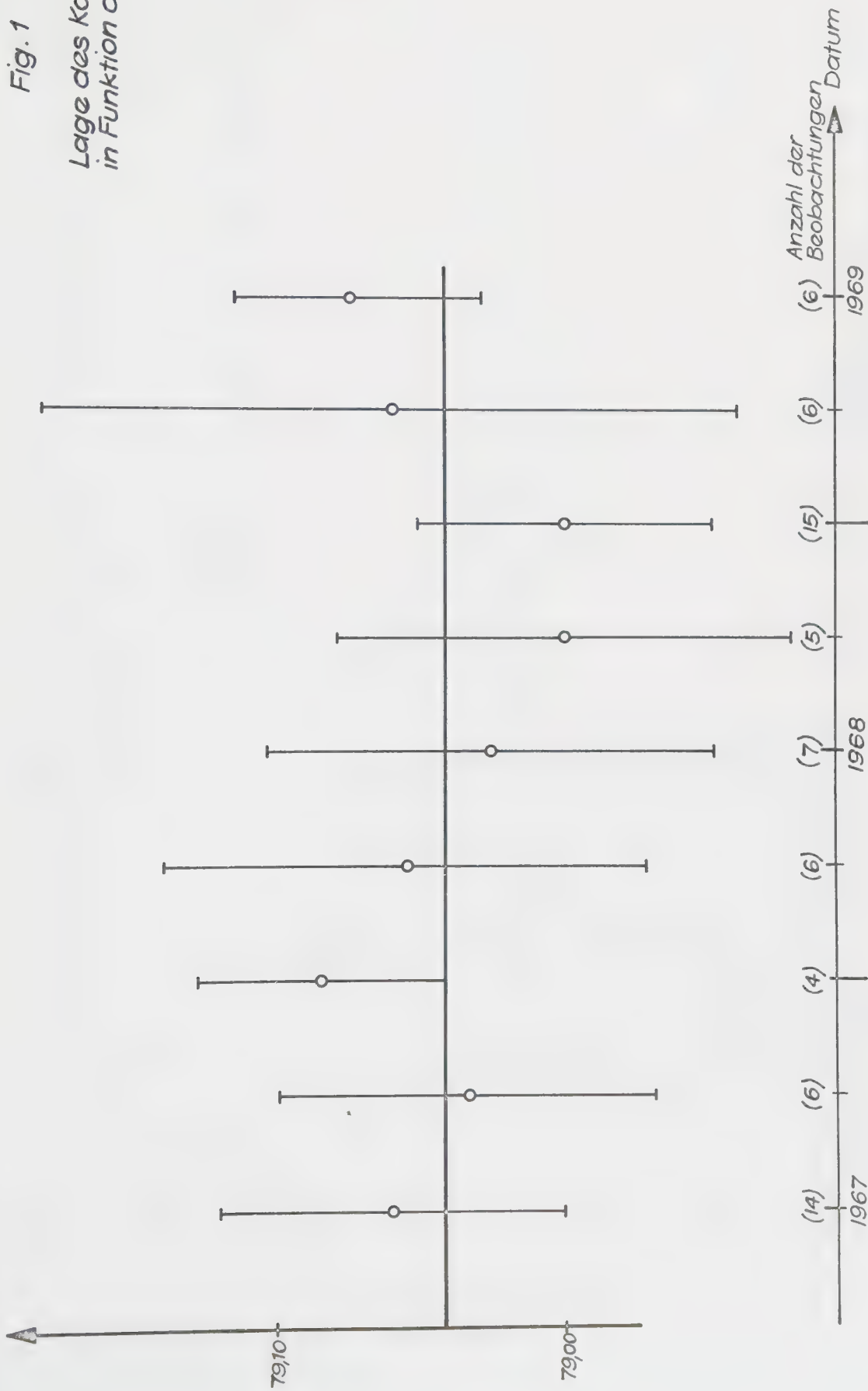
Verdankungen

Der Autor möchte an dieser Stelle besonders seiner Mitarbeiterin, Frau Dulakas, für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten danken. Ferner möchte ich dem Personal des Rechenzentrums und des Saphir-Reaktors für spezielle Dienste sowie den Herren Dr. Zünti, Hürlimann, Baertschi, Comunetti und Grögler für Diskussionen meinen besten Dank aussprechen.

Lage des Kontroll-peaks
(Kanäle)

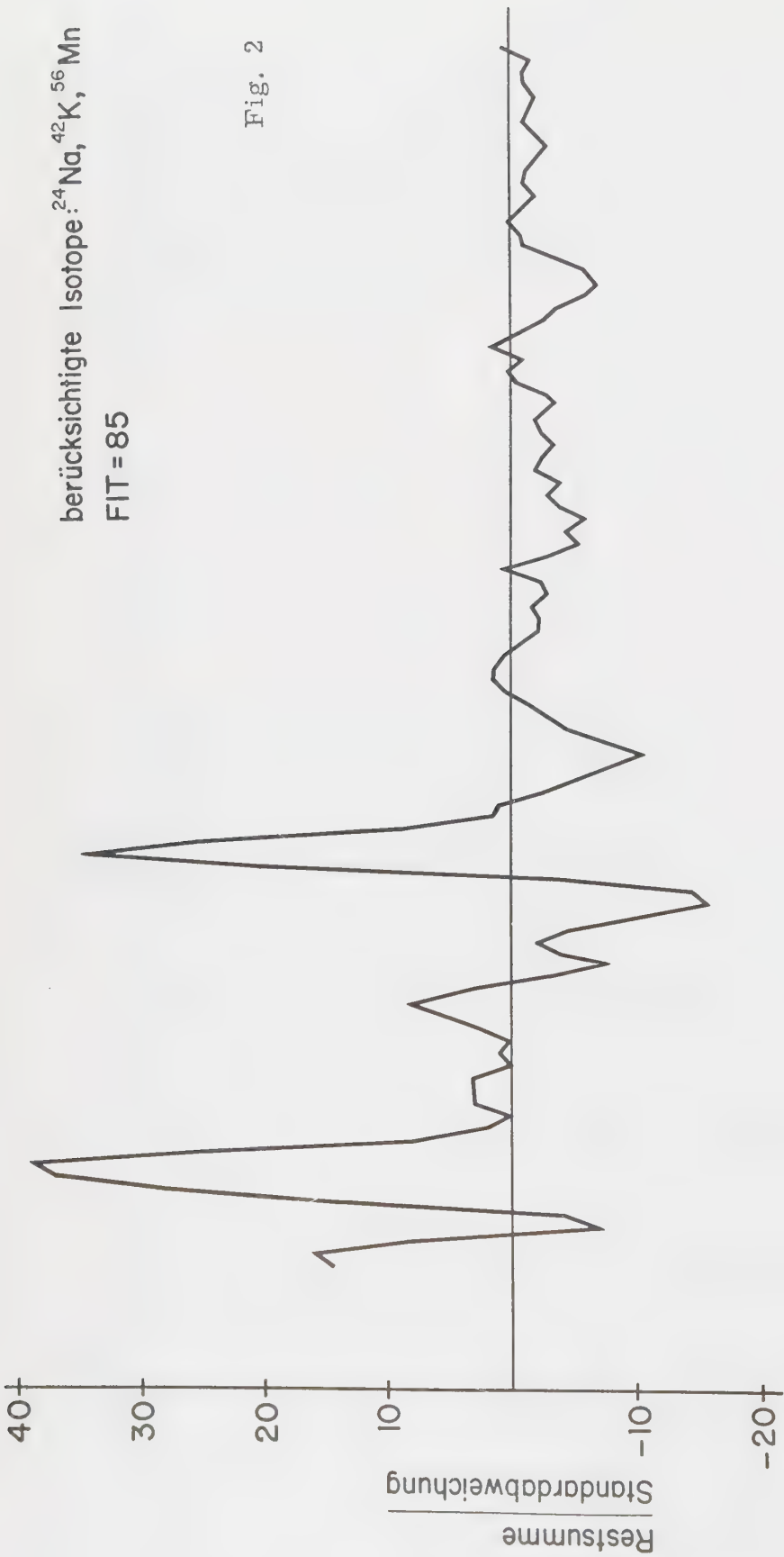
Fig. 1

Lage des Kontrollpeaks
in Funktion der Zeit.

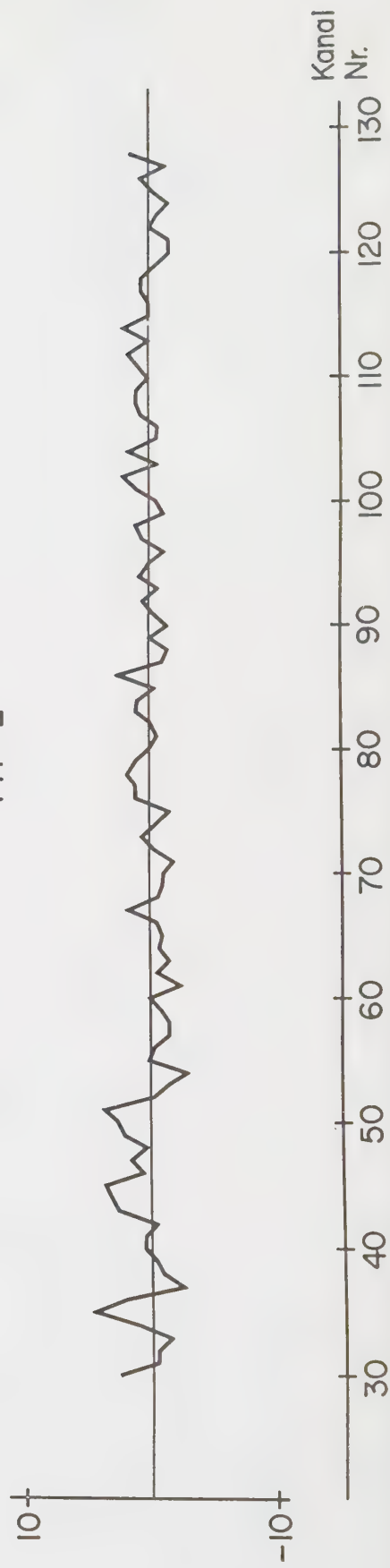


berücksichtigte Isotope: ^{24}Na , ^{42}K , ^{56}Mn
FIT = 85

Fig. 2



berücksichtigte Isotope: ^{24}Na , ^{42}K , ^{56}Mn , ^{140}Eu , ^{152}mEu
FIT = 2



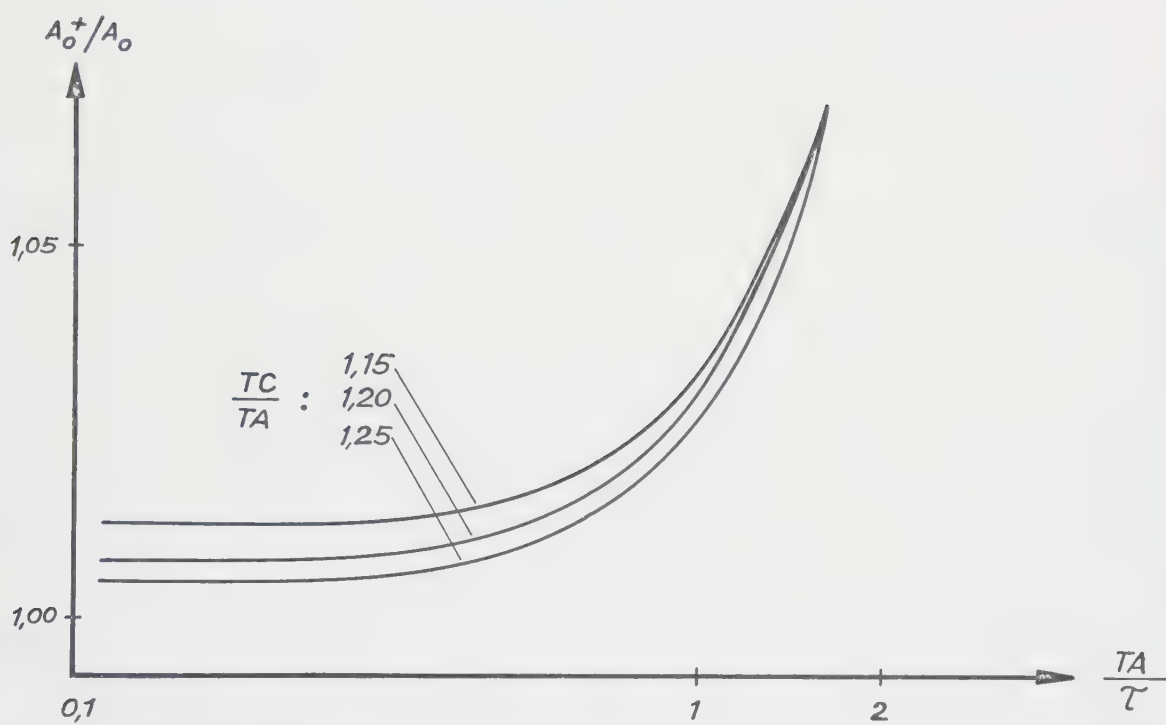
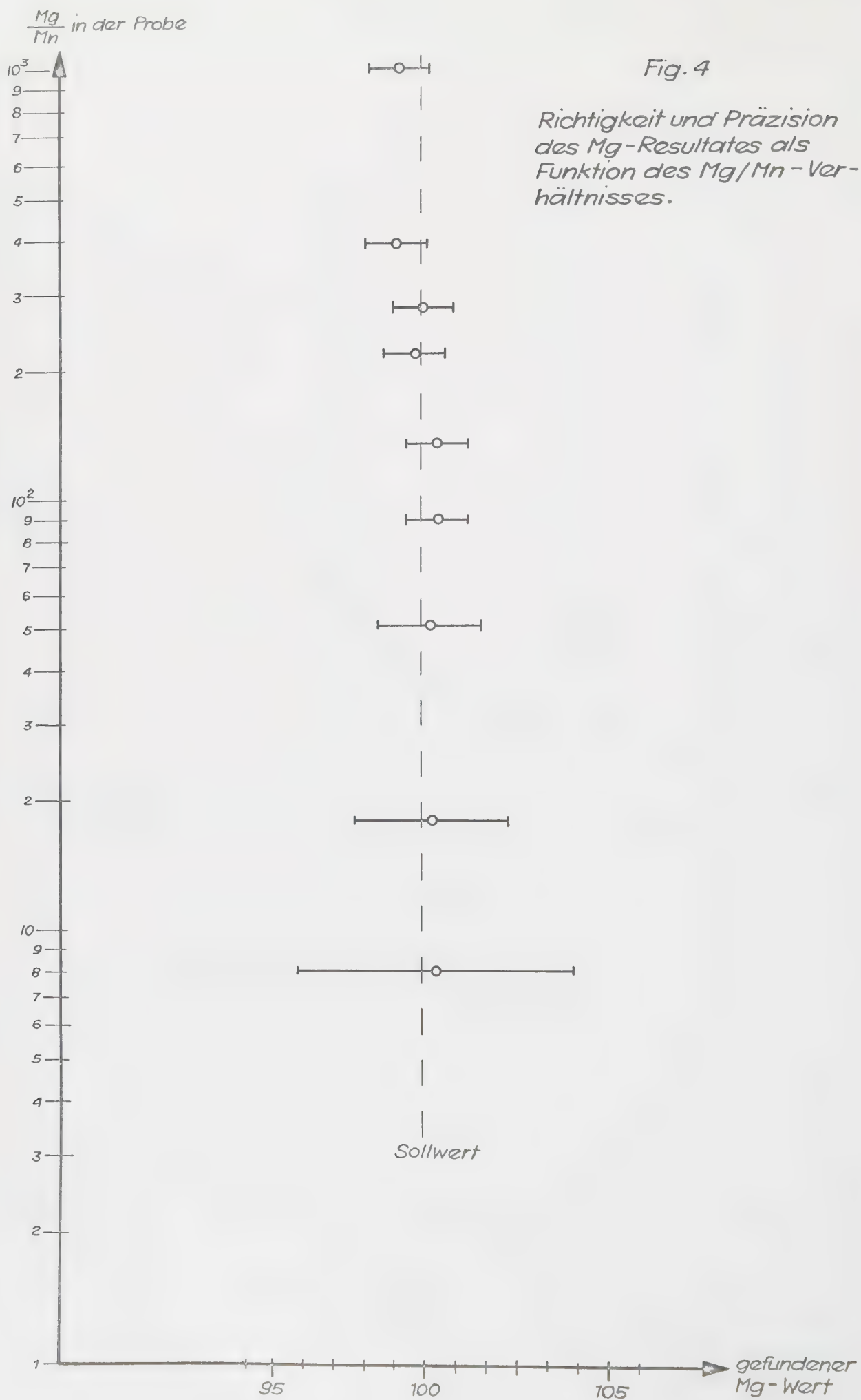


Fig.3

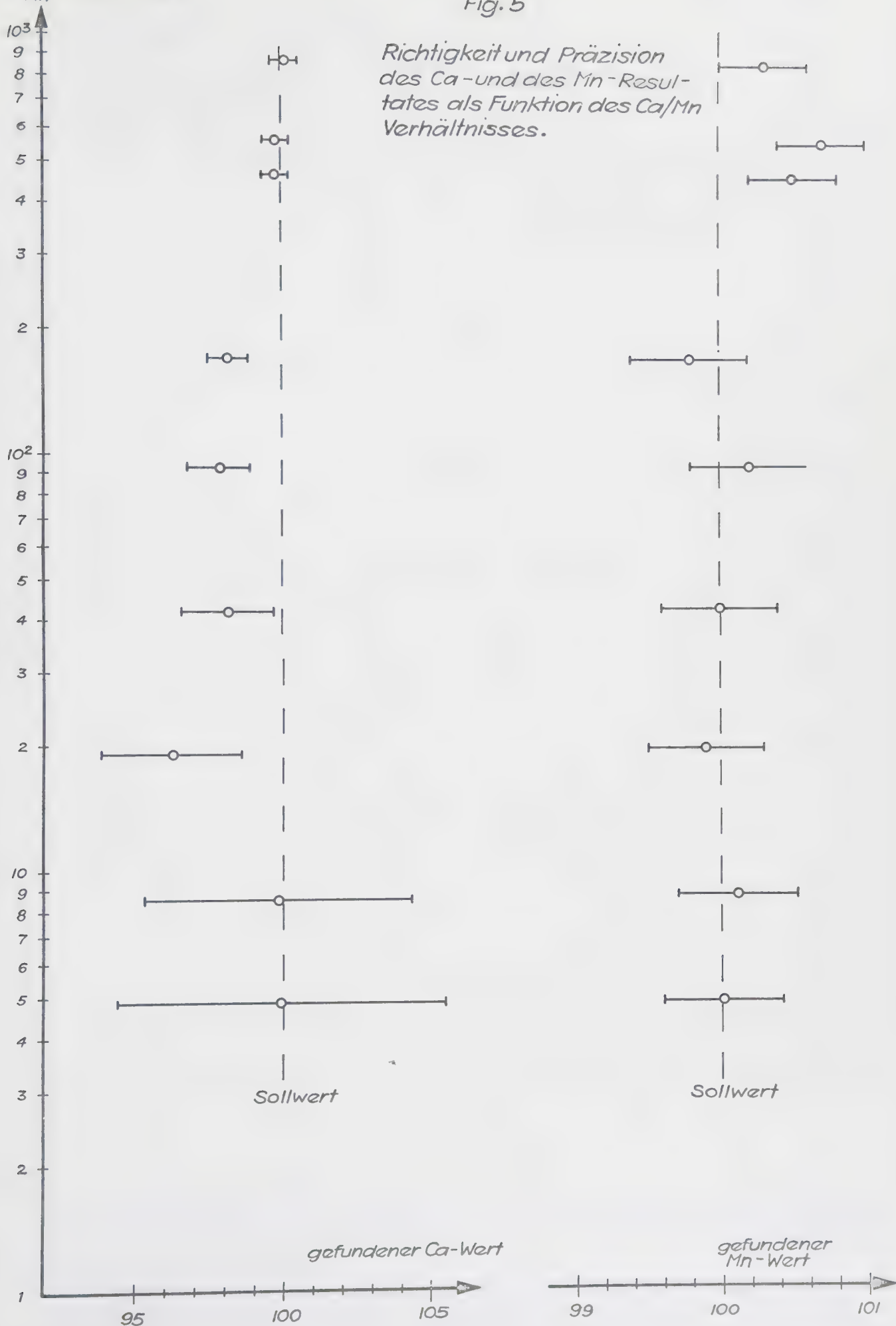
*Korrekturfunktion zur Ermittlung
der Zählrate kurzlebiger Aktivitäten.
(siehe Text)*



$\frac{Ca}{Mn}$ in der Probe

Fig. 5

Richtigkeit und Präzision
des Ca- und des Mn-Resultates
als Funktion des Ca/Mn
Verhältnisses.



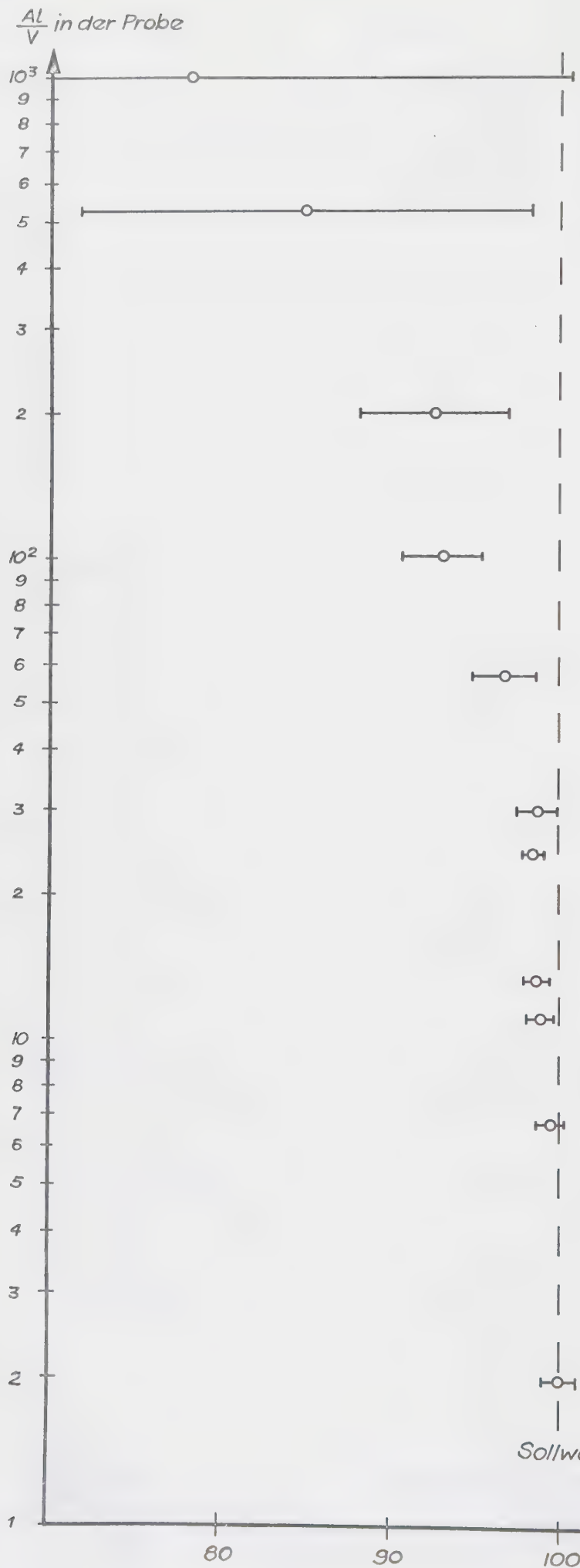
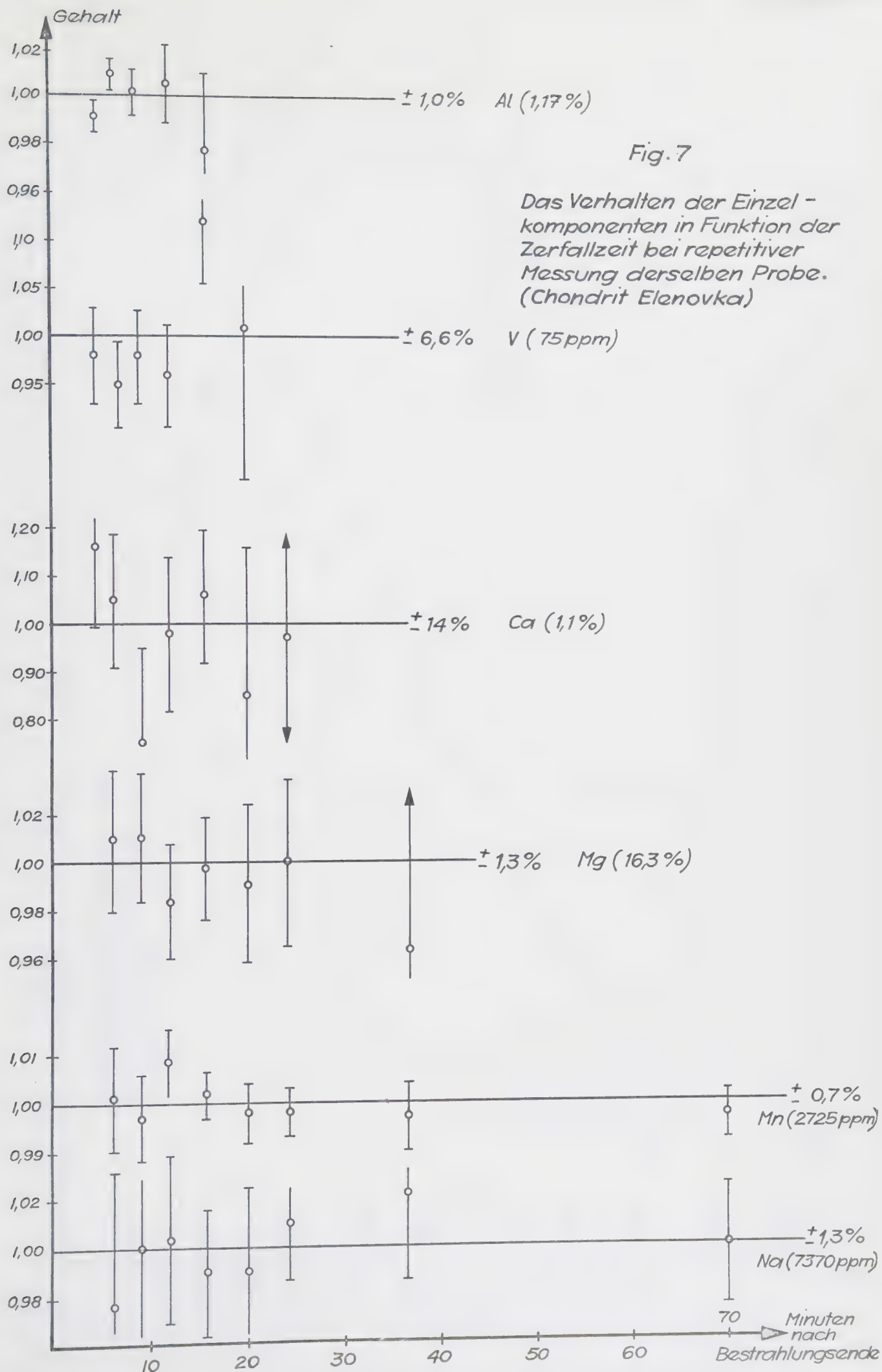
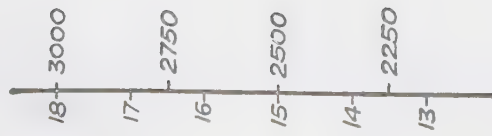


Fig.6

Richtigkeit und Präzision
des V-Resultates als
Funktion des Al/V Ver-
hältnisses.



Mg Mn
% ppm

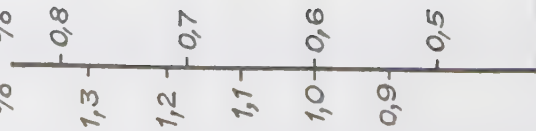


○ = Mg
△ = Mn

Fig. 8

Mg, Mn, Al und Na - Gehalte
der Korngrößenfraktionen
des Chondriten Maziba.

Al Na
% %



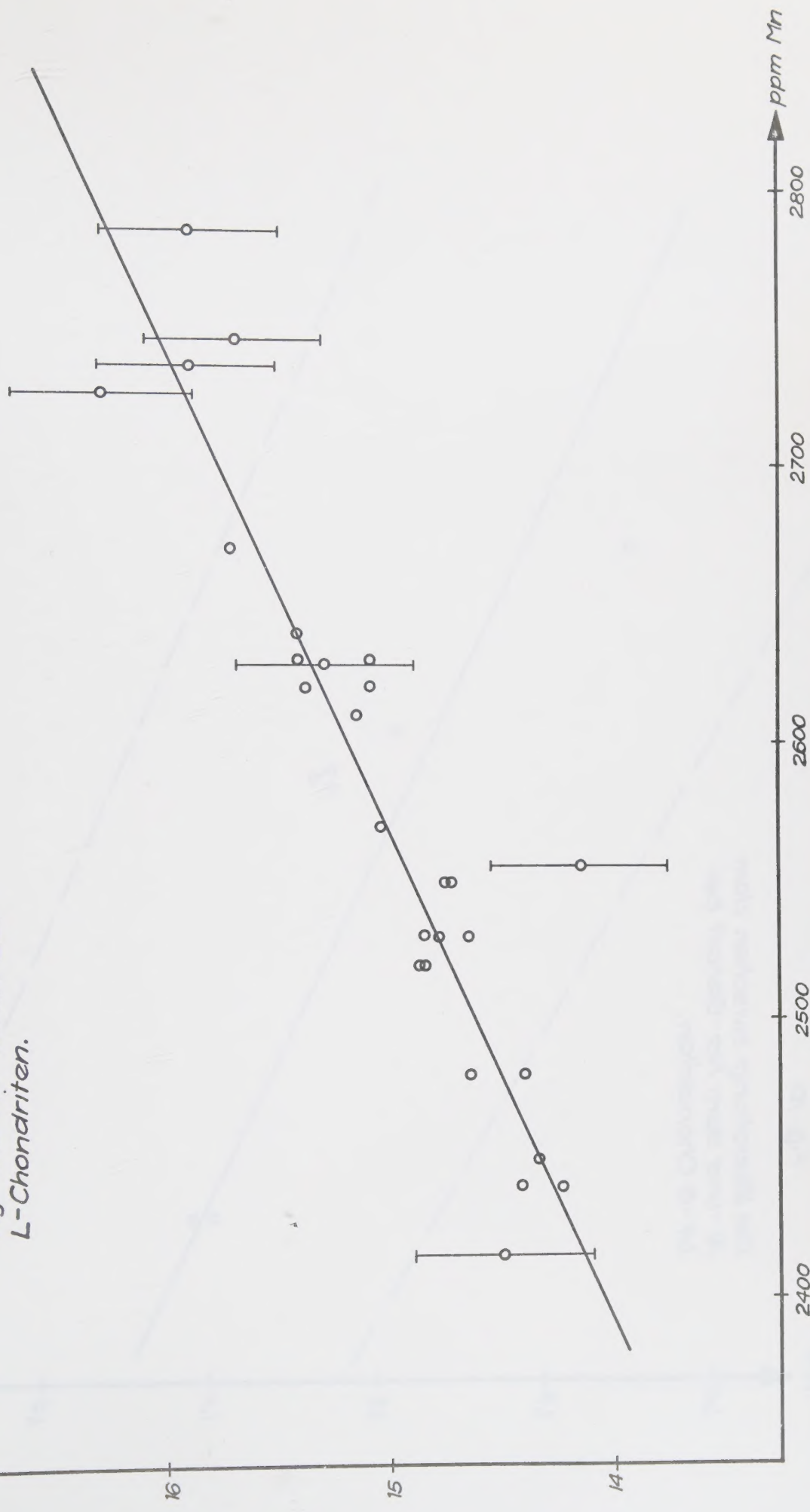
○ = Al
△ = Na

Korngrösse
Maschen/cm²

% Mg

Fig. 9

Die Beziehung zwischen dem
Mg - und Mn - Gehalt bei
L-Chondriten.



%Al

Fig. 10

Die Beziehung zwischen dem
Al- und dem Na-Gehalt bei
L4-6 Chondriten.

1,4

1,3

1,2

1,1

1,0

%Na

0,65

0,70

0,75

0,80

